THESE

DE

DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PIERRE & MARIE CURIE

PARIS VI

PAR

Jean Pierre JOLIVET

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

ETUDE DES POLYMERES PHOSPHATOANTIMONIQUES ET DE LEURS PROPRIETES D'ECHANGE D'IONS EN SOLUTION AVEC L'ARGENT. COMPARAISON AVEC LES ANTIMONATES CRISTALLISES.

SOUTENUE LE 1976 DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

MM J.TALBOT PRESIDENT
B.TREMILLON
C.QUIVORON
R.VIOVY
J.LEFEBVRE

THESE

DE

DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PIERRE & MARIE CURIE

PARIS VI

PAR

Jean Pierre JOLIVET

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

ETUDE DES POLYMERES PHOSPHATOANTIMONIQUES
ET DE LEURS PROPRIETES D'ECHANGE D'IONS EN SOLUTION AVEC L'ARGENT.
COMPARAISON AVEC LES ANTIMONATES CRISTALLISES.

SOUTENUE LE

DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

MM J.TALBOT PRESIDENT
B.TREMILLON
C.QUIVORON
R.VIOVY
J.LEFEBVRE

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur Le Professeur LEFEBVRE, au Laboratoire de CHIMIE III de l'Université Pierre et Marie Curie.

Je tiens à remercier Monsieur Le Professeur LEFEBVRE et à lui exprimer ma reconnaissance pour les précieux conseils qu'il m'a donnés au cours de l'élaboration de cette thèse. Sa constante disponibilité et l'intérêt qu'il a porté à ce travail m'ont permis de le mener à bien.

Monsieur Le Professeur TALBOT m'a fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Je lui en suis profondément reconnaissant.

Je suis très heureux de la présence dans le Jury de Monsieur Le Professeur TREMILLON, à qui je dois l'essentiel de ma formation en Chimie Analytique reçue au cours du DEA.

Je remercie également Monsieur Le Professeur QUIVORON, de l'Université Pierre et Marie Curie, et Monsieur Le Professeur VIOVY, de l'Université de Paris VII, de s'être intéressés à ce travail et d'avoir accepté de le juger.

Je tiens aussi à témoigner mon amitié à Jean LEMERLE et à le remercier de m'avoir apporté une partie de ses connaissances sur les polymères minéraux et de l'atmosphère dans laquelle nous avons collaboré.

Que tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation matérielle de cette thèse, et plus particulièrement Arlette, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548114_0026

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - ETUDE DE MACROSTRUCTURES CRISTALLISEES: ANTIMONATES DE POTASSIUM, ACIDE ANTIMONIQUE.

I- Comportement thermique et en milieu aqueux des échangeurs 3
1) $KSbO_3$ ilménite 3
2) $KSbO_3$,0,7 H_2O cubique 4
3) $HSbO_3$,1,5 H_2O pyrochlore 4

II- Propriétés d'échange avec l'argent des différents antimonates 5

A) Etude thermodynamique 5

B) Etude cinétique 7

III- Modifications cristallines associées à l'échange avec l'argent dans les différentes structures 9

IV- Conclusion 12

CHAPITRE II - ETUDE DE MACROSTRUCTURES SOLUBLES: COMPOSES PHOSPHATOANTIMONIQUES. STABILISATION DE L'ACIDE ANTIMONIQUE EN SOLUTION PAR L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

I- Préparation des mélanges 13

II- Composition des acides phosphatoantimoniques 14

A) Rapport (P/Sb) combiné 14
1) Composition du mélange global 14
2) Composition des acides phosphatoantimoniques de condensation élevée 15

B) Acidité non titrable à pH 9 17

C) Conclusion 19

III- Réactivité chimique des acides phosphatoantimoniques 19

A) Techniques expérimentales 19

B) Résultats expérimentaux et discussion
1) Cinétiques d'hydrolyse 20
2) Dégradation en milieu chlorhydrique très acide 21
3) Cinétiques de réduction iodométrique 23

C) Conclusion 24

IV- Répartition des masses molaires des acides phosphatoantimoniques 24

A) Méthodes d'étude 25

B) Techniques expérimentales 27

C) Résultats et discussion

1) Composé hautement condensé 28

2) Solutions débarrassées des hauts polymères 29

V- Forme des molécules de l'acide phosphatoantimonique hautement condensé 32

VI- Conclusion 34

CHAPITRE III - ETUDE DE LA REACTION D'ECHANGE D'IONS EN SOLUTION AVEC L'ARGENT DANS LES ACIDES PHOSPHATOANTIMONIQUES.

I- Echange en milieu acide

A) Caractères de l'échange 35

B) Application analytique 37

II- Echange en milieu neutre

A) Etude du mélange global 38

B) Etude de l'échange sur les familles phosphatoantimoniques séparées

1) Fractionnement des mélanges 42

2) Composés hautement polymérisés

a) Etude de l'échange 43

b) Etude des acides phosphatoantimoniques à l'état solide 45

c) Etude de la stabilité des hauts polymères en présence d'argent à pH 7 46

3) Composés faiblement condensés 47

4) Interprétation des résultats de l'échange 48

III- Conclusion 50

CHAPITRE IV - ETUDE D'UN PHOSPHATOANTIMONATE NON CONDENSE FORME EN MILIEU NEUTRE OU PEU ACIDE.

I- Généralités 51

II- Etude potentiométrique

1) Mise en évidence du complexe phosphatoantimonique 53

2) Détermination de la composition du complexe 55

3) Etude de la condensation du complexe. Influence de la dilution sur les courbes de titrage 56

4) Constante d'équilibre du complexe 58

III- Déterminations annexes

1) Ultracentrifugation analytique 59

2) Composition chimique du complexe 60

3) Réactivité chimique 60

IV- Considérations structurales

1) Obtention des composés à l'état solide 61

2) Diffraction des rayons X 62
3) Spectres infra-rouge 62
4) Thermogravimétrie 64

V- Conclusion 66

CHAPITRE V - POLYMERISATION ET PROPRIETES DES PHOSPHATOANTIMONATES EN FONCTION DE L'ACIDITE DE LA SOLUTION (pH < 5)

I- Influence de l'acidité sur la nature du système

A) Etude des courbes de titrage potentiométrique 67

B) Influence de l'acidité sur la polymérisation 69

C) Influence de l'acidité sur la composition chimique des phosphatoantimonates

1) Rapport (P/Sb) combiné 72
2) Rapport (H/Sb) combiné à pH 9 74

D) Conclusion 75

II- Propriétés des phosphatoantimonates en fonction de l'acidité

A) Réactivité chimique

1) Réduction iodométrique 76
2) Hydrolyse à pH 9 77

B) Echange d'ions en solution avec l'argent 79

C) Cinétique de formation des hauts polymères phosphato-antimoniques 81

III- Etude du phosphatoantimonate formé en milieu acide en présence d'un excès de phosphate 84

1) Composition chimique 85
2) Etude à l'état solide 87

IV- Conclusion 89

COMPLEMENT AUX CHAPITRES IV ET V - INFLUENCE DES IONS POTASSIUM SUR LES PROPRIETES DES PHOSPHATOANTIMONATES

I- Généralités 90

II- Etude comparée des mélanges $[Sb(OH)_6K + H_3PO_4]$ et $[Sb(OH)_6TMA + H_3PO_4]$

1) Composition chimique 91
2) Réactivité chimique 92
3) Masses molaires 93

III- Propriétés d'échange d'ions avec l'argent 94

IV- Conclusion 96

CONCLUSION 97

BIBLIOGRAPHIE 99

INTRODUCTION

Les échangeurs minéraux, connus et exploités les premiers, revêtent depuis un certain nombre d'années un intérêt nouveau en raison de leur bonne résistance aux fortes températures ou aux rayonnements ionisants. Ce sont le plus souvent des aluminosilicates naturels ou synthétiques (les zéolites par exemple), des phosphates de zirconium ou encore des composés de l'étain. Certains polyantimonates présentent également des propriétés d'échange d'ions.

Nous nous sommes intéressés ici à l'échange avec l'argent dans des "macrostructures" antimoniques cristallisées ou en solution. Les premières sont formées par déshydratation thermique ou par acidification d'hexahydroxoantimonates. Dans ses composés oxygénés, l'antimoine pentavalent se trouve dans un environnement octaédrique d'oxygène. On peut alors considérer ces antimonates cristallisés comme des "macrostructures" ou polymères solides de type $MSbO_3, xH_2O$ avec $0 \leqslant x < 3$. (Lorsque x est égal à 3, il s'agit d'hexahydroxoantimonates constitués d'ions $Sb(OH)_6^-$ non polymérisés.)

L'échange dans les solides cristallisés est étudié avec l'antimonate de potassium rhomboédrique type ilménite ou cubique simple et l'acide antimonique cubique type pyrochlore. Ces composés présentent une grande affinité pour l'ion Ag^+ et conduisent à des phases "isomères" stables de l'antimonate d'argent (rhomboédrique et cubique simple). L'étude de la fixation de l'argent permet en outre la comparaison des structures tridimensionnelles cubiques et bidimensionnelle de l'antimonate ilménite, ainsi que la détermination du mode de répartition de l'argent dans ces réseaux.

D'autres macrostructures antimoniques sont constituées par les hauts polymères obtenus par stabilisation de l'acide antimonique jeune en solution par les acides arsénieux (1) ou arsénique (2). L'acide phosphorique permet également d'éviter l'évolution de l'acide antimonique vers sa phase cristallisée β, thermodynamiquement stable, en le maintenant en solution sous forme de différentes familles de polymères phosphatoantimoniques.

Nous avons entrepris l'étude de la formation et des propriétés de ces composés, et observé en particulier leur comportement avec l'argent. Les hauts polymères phosphatoantimoniques solubles qui résultent de la stabilisation de l'acide antimonique présentent en effet des propriétés d'échange d'ions comparables à celles des phases antimoniées cristallisées.

Des composés très condensés résultent également de l'acidification d'hexahydroxoantimonates solubles en présence de phosphate. L'analyse du système, conduite sur un vaste domaine d'acidité, permet alors de distinguer selon le pH et la composition des mélanges, la formation de composés de coordination ou d'espèces fortement polymérisées.

Les principales divisions de notre travail sont les suivantes:

I - Etude de l'échange d'ions avec l'argent dans des macrostructures antimoniques cristallisées.

II-III - Etude de macrostructures solubles: composés phosphatoantimoniques formés par la stabilisation de l'acide antimonique avec l'acide phosphorique. Propriétés d'échange d'ions avec l'argent des acides phosphatoantimoniques.

Comportement des phosphatoantimonates en fonction de l'acidité du milieu.

IV - Etude d'un composé non condensé formé en milieu neutre ou peu acide.

V - Analyse de la polymérisation et des propriétés des phosphatoantimonates avec l'acidité de la solution. Influence des ions potassium.

CHAPITRE I

ETUDE DE MACROSTRUCTURES CRISTALLISÉES

ANTIMONATE DE POTASSIUM, ACIDE ANTIMONIQUE.

L'antimonate de potassium de structure rhomboédrique type ilménite ou cubique simple et l'acide antimonique cubique type pyrochlore, doués de propriétés d'échange d'ions, présentent une affinité particulière pour l'argent, ce qui permet de comparer de ce point de vue la trame bidimensionnelle de l'antimonate ilménite aux réseaux tridimensionnels de l'antimonate cubique et de l'acide antimonique.

Cette étude a constitué une thèse de troisième cycle et nous nous bornerons à en rappeler*, à titre de comparaison, les résultats essentiels.

I - COMPORTEMENT THERMIQUE ET EN MILIEU AQUEUX DES ÉCHANGEURS.

1) - $KSbO_3$ ilménite.

L'antimonate de potassium rhomboédrique type ilménite (groupe spatial $R\bar{3}$) (3) résulte de la déshydratation à 500°C du produit commercial amorphe $KSbO_3,2H_2O$ Merck (4). Le chauffage jusqu'à 700°C entraîne la distorsion et la diminution notable du volume de maille cristalline, et s'accompagne du ralentissement de la vitesse de réduction iodométrique en milieu acide. Les températures de chauffage supérieures à 700°C ne modifient plus le composé.

En milieu aqueux, l'antimonate préparé à 500°C subit une hydrolyse importante comprenant deux étapes: la première, pendant les cinq premières minutes de contact avec l'eau, consiste en l'échange de certains cations K^+ superficiels

(*) Ce travail est résumé en deux mémoires publiés à la Revue de Chimie Minérale 1972,9,845; 1973,10,423.

du solide avec des protons provenant de l'eau selon le schéma :

$$\underset{\text{solide ilménite}}{KSbO_3} + x\ H\text{-}OH \longrightarrow K_{1-x}H_xSbO_3 + x\ HO^- + x\ K^+$$

avec x de l'ordre de 0,1 (10% d'échange).

Pendant cette période, la solubilisation de l'échangeur est insignifiante et sa réactivité vis à vis des iodures n'est pas modifiée. Dans un deuxième temps, après les cinq premières minutes, la destruction progressive du réseau cristallin en espèces condensées solubles du type $(SbO_3^-)_n$ conduit à terme (en 4 heures environ) aux ions $Sb(OH)_6^-$.

Le chauffage de l'antimonate au delà de 500°C ne permet pas d'éviter ces phénomènes. Ils se produise toutefois d'autant plus lentement que la température de préparation est élevée.

2) - $KSbO_3,0,7H_2O$ cubique.

A 200°C sous pression de vapeur d'eau, le produit commercial $KSbO_3,2H_2O$ conduit à une forme moins hydratée $KSbO_3,0,7H_2O$ cristallisée dans le système cubique simple (groupe spatial Pn3) (3)(4) chimiquement très peu réactive. Sa déshydratation thermique ne modifie pas la structure mais diminue légèrement le paramètre cristallin.

A la différence de l'antimonate ilménite, le composé cubique ne subit pratiquement pas d'hydrolyse en milieu aqueux. Il se produit également un échange partiel (mais plus limité) entre des ions K^+ et des protons de l'eau, mais après plusieurs heures d'agitation, la dissolution demeure négligeable et le réseau cristallin n'est sensiblement pas attaqué.

3) - $HSbO_3,1,5H_2O$ pyrochlore.

La centrifugation d'un gel âgé d'acide antimonique, préparé par échange sur résine à partir d'une solution $KSb(OH)_6$, fournit le composé $HSbO_3,1,5H_2O$ cristallisé dans le système cubique à faces centrées type pyrochlore (groupe spatial Fd3m) (5)(6).

Le chauffage jusqu'à 100°C de l'acide antimonique entraîne une déshydratation partielle ($0,5H_2O$/mole) rapidement réversible, qui ne modifie pas la structure de l'acide. Cependant, la réactivité vis à vis des iodures diminue(7). Une baisse de réactivité est aussi observée lorsque le gel est chauffé avant centrifugation. (Ce dernier est constitué du solide déjà cristallisé, identique au composé sec).

II - PROPRIÉTÉS D'ÉCHANGE AVEC L'ARGENT DES DIFFÉRENTS ANTIMONATES.

A - ETUDE THERMODYNAMIQUE.

Les propriétés d'échange des trois antimonates ont déjà été mises en évidence (4)(8)(9)(10) mais notre étude concerne plus spécialement la réaction avec l'argent. Elle s'effectue généralement de manière rapide et quantitative, aussi bien en milieux aqueux qu'en phase solide à froid.

1) - Capacité d'échange.

La saturation de $KSbO_3$ ilménite préparé à 500°C correspond à 0,93 mole Ag^+ par mole d'échangeur. Sa capacité diminue avec la taille du réseau cristallin, c'est à dire avec la température de préparation (0,55 mole Ag^+ à 1000°C).

Tous les ions K^+ de l'antimonate cubique sont échangeables par l'argent. La capacité ne dépend pas du degré d'hydratation ni de la température de calcination de $KSbO_3$.

La capacité d'échange de l'acide antimonique (1 mole Ag^+ par mole d'acide) ne varie pas avec la température de chauffage, jusqu'à 100°C. Il en est de même du gel, chauffé ou non.

2) - Isothermes d'échange.

Elles sont déterminées à 20°C, à force ionique totale 0,1M, et indiquent une très grande affinité des échangeurs pour l'argent (Fig. 1).

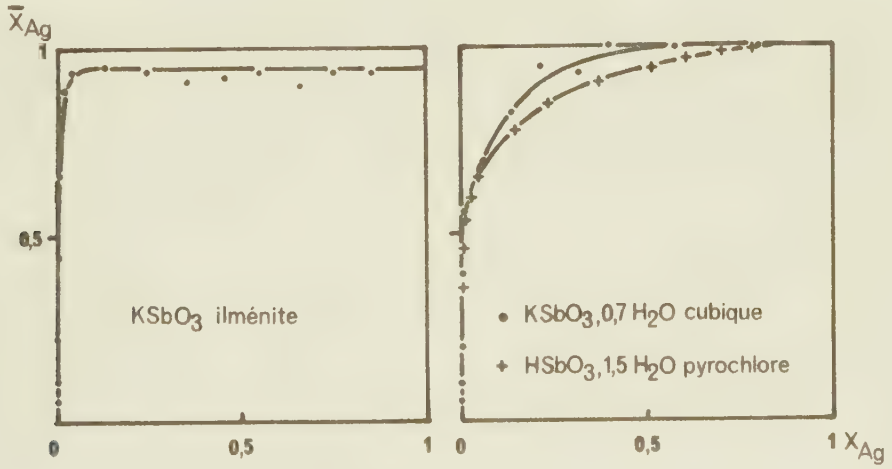


Fig.1 - Isothermes d'échange avec l'argent (20°C, μ = 0,1M)

L'isotherme relative à l'antimonate ilménite (préparé à 500°C) se réduit à une horizontale. Par contre, pour l'antimonate cubique et l'acide antimonique, la fraction ionique de l'argent dans l'échangeur $\bar{X}_{Ag}$ varie avec celle en solution X_{Ag} de façon "régulière", selon la classification des différents types de courbes

établie par BARRER (11).

Les isothermes sont interprétées selon BARRER et SAMMON (12): la constante thermodynamique de l'équilibre d'échange s'exprime sous la forme :

$$K_a = \frac{\bar{X}_{Ag} \cdot X_{H(K)}}{\bar{X}_{H(K)} \cdot X_{Ag}} \cdot \frac{\bar{f}_{Ag} \cdot f_{H(K)}}{\bar{f}_{H(K)} \cdot f_{Ag}} = k \frac{\bar{f}_{Ag} \cdot f_{H(K)}}{\bar{f}_{H(K)} \cdot f_{Ag}}$$

avec k coefficient de sélectivité. f désigne le coefficient d'activité des espèces ioniques dans l'échangeur ($\bar{f}$) ou dans la phase aqueuse (f).

En solution suffisamment diluée, le rapport $f_{H(K)}/f_{Ag}$ est constant, sensiblement égal à 1. Par ailleurs, pour chacun des ions dans l'échangeur, on peut écrire (12):

$$\log \bar{f}_{Ag} = C\bar{X}^2_{H(K)} \qquad \log \bar{f}_{H(K)} = C\bar{X}^2_{Ag} .$$

En supposant la constante C identique pour les deux ions, il vient :

$$\log k = \log K_a - C(1-2\bar{X}_{Ag}) \qquad (1)$$

La variation de log k en fonction de $\bar{X}_{Ag}$ est linéaire pour l'antimonate ilménite ($\bar{X}_{Ag} \geq 0,4$) et l'acide antimonique (Fig.2).

La constante thermodynamique de l'échange est alors évaluée pour $\bar{X}_{Ag}$=0,5.

$KSbO_3$ ilménite : K_a = 560 $HSbO_3,1,5H_2O$ pyrochlore: K_a = 140.

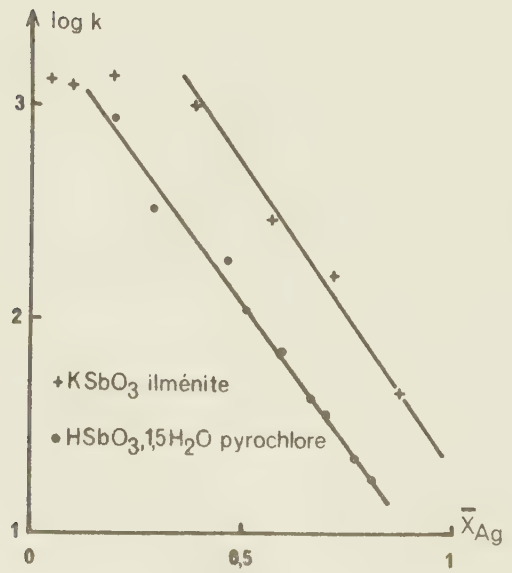


Fig.2 - Variation du coefficient de sélectivité en fonction de la fraction ionique de l'argent dans l'échangeur (μ = 0,1M).

La relation (1) n'est utilisable que si l'échangeur ne subit pas de variation importante de son volume et si son hydratation n'est pas sensiblement modifiée au cours de l'échange (12) ce qui explique que la loi ne soit pas vérifiée pour l'antimonate cubique et l'antimonate ilménite pour $\bar{x}_{Ag} \leqslant 0,4$.

B - ETUDE CINETIQUE DE L'ECHANGE AVEC L'ARGENT.

Deux types de diffusion des ions antagonistes sont susceptibles de gouverner la vitesse de la réaction (13):

. interdiffusion dans le film liquide entourant le grain, où la convection qui assure le transport des ions de la solution au contact de l'échangeur ne peut intervenir.

. interdiffusion intracristalline.

Le processus le plus lent, qui régit la vitesse de l'échange, est déterminé par une technique qui consiste à interrompre brutalement la réaction en isolant rapidement l'échangeur de la solution. Après quelque temps, le mélange réactionnel est de nouveau réalisé et l'échange poursuivi. L'interruption permet au gradient de concentration dans le grain de l'échangeur s'il existe, de s'annuler, de sorte que la vitesse de la réaction, immédiatement après la réimmersion, doit être plus grande qu'avant l'interruption. Au contraire, le contrôle de la vitesse de l'échange par la diffusion dans le film ne doit pas modifier la vitesse de la réaction (les gradients de concentration dans le film se rétablissent presque immédiatement).

Un dispositif potentiométrique (Combi 3D Métrohm) maintient la concentration de l'argent en solution constante par addition de $AgNO_3$. La quantité de réactif ajouté est enregistrée en fonction du temps. L'interruption est effectuée par filtration rapide du mélange (Fig.3). Après 15mn, on replace les deux phases en contact et l'enregistrement de la courbe cinétique est poursuivi.

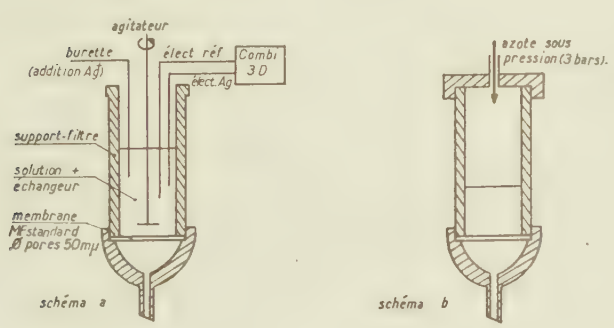


Fig.3

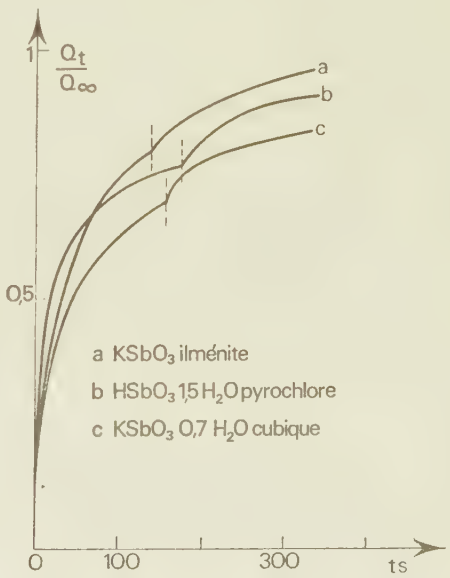


Fig.4

Les variations du taux d'échange présentent après l'interruption une cassure très nette (Fig. 4) qui révèle l'existence d'un gradient de concentration dans l'échangeur. C'est ainsi la diffusion ionique intracristalline qui détermine la vitesse de l'échange.

Lorsque les concentrations en solution des espèces ioniques sont maintenues constantes, les courbes cinétiques de la réaction vérifient une loi proposée par BARRER (11)(14)(15), tant que l'avancement de la réaction ne dépasse pas 40 à 75% selon les cas :

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{2S}{V}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

S représente la surface totale des cristallites, V leur volume. Q_t et Q_∞ sont respectivement les quantités d'échange au temps t et à l'équilibre.

Aux fortes concentrations d'argent ($10^{-2}M1^{-1}$) les coefficients de diffusion sont les plus élevés dans les structures tridimensionnelles cubique et pyrochlore (*) (pour ces dernières, $D = 17.10^{12}$ cm^2 s^{-1} . $D = 8{,}4\ 10^{12}$ cm^2 s^{-1} dans $KSbO_3$ ilménite), en raison de la faible variation de la maille cristalline au cours de la conversion de l'échangeur.

Les courbes cinétiques d'échange peuvent aussi être interprétées selon la loi de BOYD (16)(17):

$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{6}{\pi^{3/2}}\sqrt{Bt} - \frac{3}{\pi^2}Bt \qquad\qquad Bt = \frac{\bar{D}\pi^2}{r^2}$$

Le terme B fait intervenir un coefficient d'interdiffusion de la forme :

$$\tilde{D} = \frac{\bar{D}_A\bar{D}_B(\bar{C}_A+\bar{C}_B)}{\bar{D}_A\bar{C}_A + \bar{D}_B\bar{C}_B}$$

qui montre que pour $\bar{C}_A \ll \bar{C}_B$, $\tilde{D} = \bar{D}_A$; de même, pour $\bar{C}_B \ll \bar{C}_A$, $\tilde{D} = \bar{D}_B$. C'est l'ion présent en plus faible concentration dans l'échangeur qui possède l'effet le plus fort sur la vitesse de l'interdiffusion (18).

(*) L'acide antimonique utilisé sous forme de gel donne lieu à un échange pratiquement immédiat.

La variation de Bt avec t, constituée de deux parties linéaires (Fig.5) rend compte de l'influence de la composition ionique de l'échangeur.

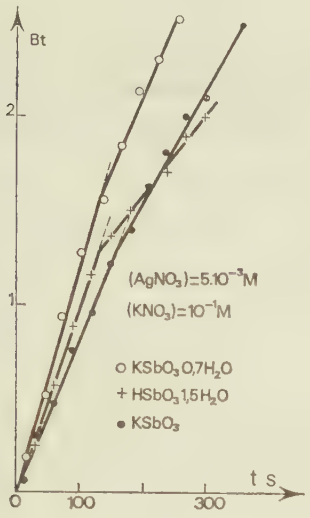


Fig. 5

A partir d'une valeur suffisante de F (environ 0,8) la diffusion du potassium ou des protons dans le cas de l'acide antimonique devient prépondérante devant celle de l'argent.

La loi de BOYD, qui ne peut fournir ici que des indications qualitatives (elle n'est rigoureusement applicable que dans des conditions particulières: échange isotopique ou d'éléments en trace où la composition de l'échangeur n'est virtuellement pas modifiée) permet cependant de déterminer le mécanisme de la réaction.

III - MODIFICATIONS CRISTALLINES ASSOCIÉES À L'ÉCHANGE AVEC L'ARGENT DANS LES DIFFÉRENTES STRUCTURES.

Le remplacement quantitatif du potassium ou des protons par l'argent s'effectue dans tous les cas avec conservation de la structure cristalline de l'échangeur. L'acide antimonique mène directement à la forme stable pyrochlore de l'antimonate d'argent, alors que l'antimonate de potassium ilménite ou cubique conduit à des phases "isomères" de l'antimonate d'argent.

Le broyage intime de l'échangeur avec $AgNO_3$ solide conduit, à température ordinaire, à des composés identiques à ceux obtenus en phase liquide mais mieux cristallisés. L'antimonate d'argent ilménite est ainsi préparé en évitant l'attaque du réseau par l'eau. Les antimonates d'argent cubique et pyrochlore présentent les mêmes caractéristiques que ceux obtenus en phase liquide, notamment leur taux d'hydratation.

1) - $KSbO_3$ ilménite.

Le volume de la maille cristalline des composés $Ag_xK_{1-x}SbO_3$ ilménite diminue rapidement avec la teneur en argent, mais au delà d'un taux d'échange de

50%, le réseau n'est plus modifié (Fig. 6).

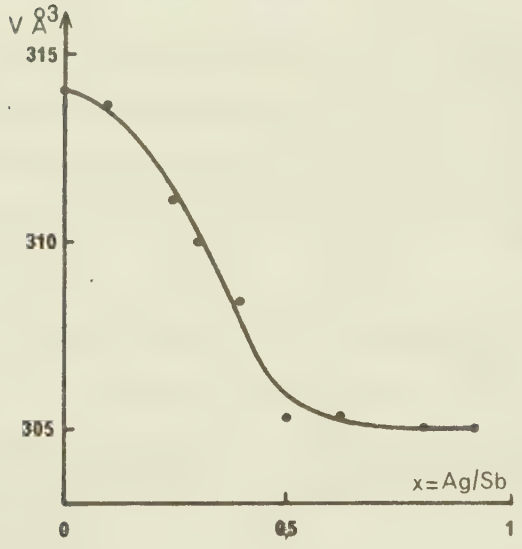


Fig.6 - Variation du volume de la maille rhomboédrique des composés $Ag_xK_{1-x}SbO_3$ avec le taux d'échange.

L'occupation de la moitié des sites disponibles pour l'argent entraîne donc une distorsion suffisante de la maille rhomboédrique pour que l'échange du potassium sur l'autre moitié des sites ne la modifie plus.

Par chauffage vers 750°C, $AgSbO_3$ ilménite conduit à la phase stable pyrochlore. La transformation se manifeste sur les composés $Ag_xK_{1-x}SbO_3$ dès x=0,1. Elle est complète pour x = 0,5. Quand l'antimonate de potassium est préparé à des températures supérieures à 500°C, la distorsion de la structure avant l'échange est telle que,même avec une occupation des sites par l'argent statistiquement suffisante, le passage à la phase pyrochlore devient très difficile.

2) - $KSbO_3,0,7H_2O$ cubique.

Les composés $Ag_xK_{1-x}SbO_3$ constituent une solution solide continue où x varie de 0 à 1 (Fig.7). La répartition de l'argent s'effectue de façon homogène (sans surstructure) et toutes les positions d'échange sont équivalentes.

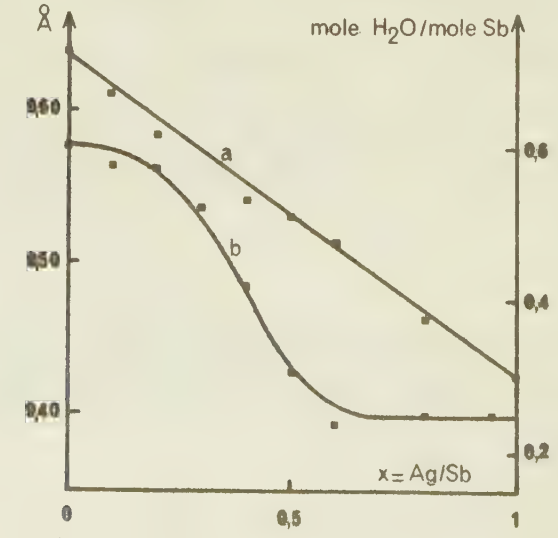


Fig.7 - Composés $Ag_xK_{1-x}SbO_3$ cubiques. Variation du paramètre de la maille (courbe a) et de la teneur en eau (courbe b) en fonction du taux d'échange.

L'étude de la déshydratation au cours de l'échange (Fig. 7) montre que l'eau de l'antimonate de potassium cubique présente un caractère zéolitique, c'est à dire qu'elle se trouve localisée dans les interstices du réseau cristallin et ne présente avec lui que de faibles interactions. Une partie de l'eau est éliminée au cours d'une réaction d'échange en milieu aqueux ou en phase solide sans que la déshydratation influe sur la taille du réseau car l'échange du potassium sur un antimonate préalablement déshydraté à 500°C conduit à un composé de taille identique qui ne reprend pas d'eau au cours de la réaction. La déshydratation partielle n'est donc provoquée que par la réduction du volume des interstices de la structure.

Le passage à la forme stable pyrochlore par chauffage vers 700°C des composés $Ag_xK_{1-x}SbO_3$ cubiques est plus difficile à obtenir qu'avec les composés ilménites. Il faut pratiquement atteindre x = 1.

3) - $HSbO_3,1,5H_2O$ pyrochlore.

La faible diminution du paramètre cristallin et la déshydratation de l'acide antimonique au cours de l'échange sont proportionnelles au taux de conversion (Fig.8), ce qui permet de reconnaître une solution solide :

$$Ag_xH_{1-x}SbO_3,(1,5-x)H_2O \qquad \text{avec } 0 \leqslant x \leqslant 1.$$

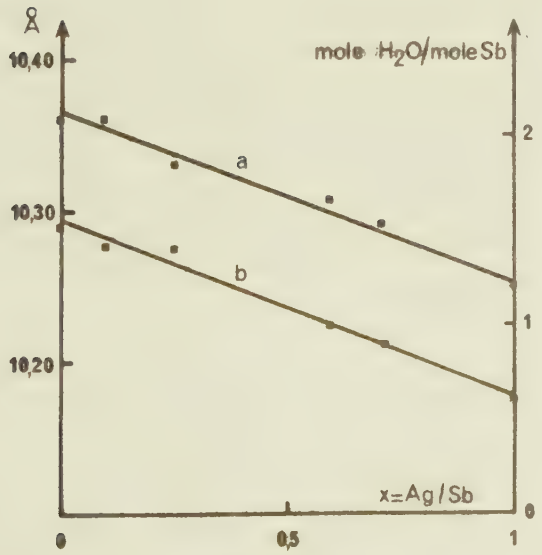


Fig.8- Composés $Ag_xH_{1-x}SbO_3$ pyrochlore. Variation du paramètre de la maille (courbe a) et de la teneur en eau (courbe b) en fonction du taux d'échange.

L'échange d'un proton par un ion Ag^+ s'accompagne de l'élimination d'une mole d'eau. La réaction peut alors s'écrire :

$$(H,H_2O)SbO_3,0,5H_2O + Ag^+ \longrightarrow AgSbO_3,0,5H_2O + H_3O^+$$

Cette notation qui distingue deux sortes d'eau dans la constitution de l'acide antimonique est en accord avec le fait déjà montré au Laboratoire (4) qu'une partie de l'eau ($0,5H_2O/Sb$) peut être éliminée à 100°C sans modification de la structure pyrochlore. Cette demi-mole d'eau d'hydratation se retrouve dans l'antimonate d'argent préparé par échange et n'est pas indispensable à sa structure pyrochlore ($(H,H_2O)SbO_3$ se réhydrate spontanément alors que $AgSbO_3$ en est incapable). Au contraire, la mole d'eau supplémentaire qui n'existe que dans l'acide antimonique est indispensable à l'édifice cristallin. Lorsque cette mole d'eau est déplacée par l'argent en même temps que le proton, la structure pyrochlore est conservée car un constituant fondamental (H^+,H_2O) est remplacé par constituant équivalent (Ag^+).

Il serait tentant de penser que dans l'acide antimonique, le proton est associé à la molécule d'eau sous forme d'ion hydronium, ce dernier occupant les mêmes positions que Ag^+. Une étude structurale plus poussée est toutefois nécessaire avant de conclure sur ce point.

IV - Conclusion.

Les antimonates étudiés possèdent une affinité très importante pour l'argent, ainsi qu'en témoignent les courbes isothermes et l'ordre de grandeur des constantes d'équilibre d'échange. La nature du réseau cristallin est conservée au terme de la réaction mais une différence essentielle existe entre les réseaux cubiques tridimensionnels qui donnent lieu à des solutions solides continues, et le réseau bidimensionnel qui se déforme jusqu'à 50% d'échange, permettant ensuite à la réaction de se poursuivre sans modifications cristallines ou chimiques. Celle-ci est gouvernée dans tous les cas par diffusion intracristalline et s'effectue d'autant plus rapidement que la structure de l'échangeur permet d'atteindre une phase plus stable de l'antimonate d'argent.

CHAPITRE II

ETUDE DE MACROSTRUCTURES SOLUBLES: COMPOSÉS PHOSPHATOANTIMONIQUES. STABILISATION DE L'ACIDE ANTIMONIQUE EN SOLUTION PAR L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

L'acide antimonique préparé par échange d'ions sur colonne à partir d'antimonate de potassium se présente sous la forme d'une solution opalescente qui devient limpide après 30 à 45 minutes à la température ordinaire (8). Dans ces conditions, son évolution conduit, au bout de 24 heures environ, à la formation de l'acide β insoluble cristallisé dans le système cubique à faces centrées type pyrochlore (6).

L'addition d'acide phosphorique à l'acide antimonique récent et limpide, lorsqu'il existe entièrement sous forme α (*) (19), permet de le maintenir indéfiniment homogène. La solution évolue très lentement en se polymérisant, mais les composés phosphatoantimoniques demeurent totalement solubles.

Le but de cette étude est d'analyser la façon dont s'opère la stabilisation de l'acide antimonique en solution et de déterminer les caractéristiques des composés formés.

I - PRÉPARATION DES MÉLANGES.

Des séries de mélanges $\left[(HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4\right]$ sont préparées par addition de quantités variables d'acide phosphorique à de l'acide antimonique fraîchement préparé sur colonne Dowex 50W X 2 sous forme H^+. La concentration des solutions en antimoine est constante ($8{,}3\ 10^{-2}$ Ml^{-1}). Afin de s'affranchir de tout phénomène cinétique, l'étude est menée sur des mélanges âgés de plusieurs années. Des solutions identiques sont préparées par chauffage de mélanges récents pendant

(*) Pour simplifier l'écriture, l'acide antimonique α sera désigné par $(HSbO_3)_\alpha$.

300 heures à 50°C. L'identité de ces séries de solutions a été contrôlée par la comparaison de tous les paramètres étudiés par la suite.

II - COMPOSITION DES ACIDES PHOSPHATOANTIMONIQUES.

Il est nécessaire de remarquer en premier lieu que tout l'antimoine présent dans les mélanges participe à la formation des acides phosphatoantimoniques. En effet, tant que l'antimoine n'est pas trop dilué ($C_{Sb} \geq 2.10^{-4}$ M1^{-1}), la seule phase stable est la forme β insoluble (19). Le fait que les solutions restent homogènes à leur pH (pH variant entre 2 et 1,5 environ) élimine la possibilité d'existence d'antimoine non combiné avec des groupes phosphate. Dans les solutions où le rapport (P/Sb) total est inférieur à 0,3, il persiste cependant une opalescence d'autant plus forte que la teneur du mélange en acide phosphorique est faible. Toutefois, même après plusieurs mois de repos, il ne se produit pas de décantation au moins tant que le rapport (P/Sb) total est supérieur ou égal à 0,05. Par contre, dans les solutions ne renfermant pas d'acide phosphorique, la décantation de l'acide antimonique β intervient quelques jours après la préparation.

A - RAPPORT (P/Sb) COMBINE.

L'élimination de tous les composés phosphatoantimoniques de leurs solutions permet de déterminer leur composition globale par le dosage des ions phosphate restant. Par ailleurs, ainsi qu'il le sera vu par la suite, l'étude des mélanges $[(HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4]$ par ultracentrifugation analytique montre qu'ils sont constitués de deux principales familles de composés très différemment condensés. L'élimination des hauts polymères permet alors la détermination de leur composition par différence, après le dosage de tous les éléments restés en solution.

1) - Composition du mélange global.

Le rapport (P/Sb) combiné dans l'ensemble des espèces phosphatoantimoniques est obtenu après leur séparation de la solution en les insolubilisant par le chlorure de césium. L'ion Cs^+ provoque la floculation du système et l'on isole par gravité un gel parfaitement transparent. Tant que la quantité des hauts polymères dans les mélanges est suffisante, la proportion d'antimoine restant en solution est négligeable. Dans les mélanges où le rapport (P/Sb) total est supérieur à 1,5, l'insolubilisation totale des composés ne peut plus être obtenue. Il ne s'agit plus dans ce cas de floculation mais de précipitation. Le titrage des ions phosphate présents en solution est effectué par ampérométrie au moyen de la précipitation du phosphate d'uranyle en milieu acétate à pH neutre (20).

Dans les mélanges de rapport (P/Sb) total inférieur ou égal à 0,6, 55% environ de l'acide phosphorique introduit est combiné avec l'antimoine. Cette

proportion diminue pour les rapports (P/Sb) totaux supérieurs et tend vers la valeur (P/Sb) combiné de 0,5 (Fig.9).

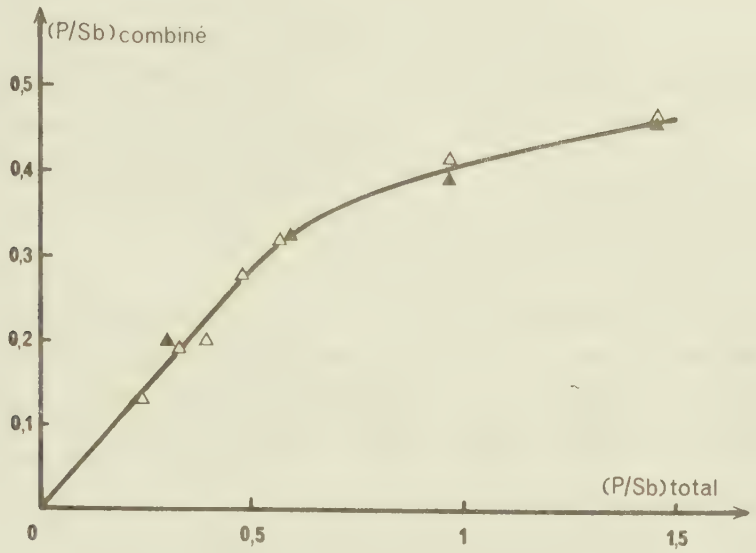


Fig.9 - Composition des acides phosphatoantimoniques.
(▲) mélange global
(△) composés de condensation élevée

L'étude ultérieure de l'échange d'ions avec l'argent en milieu acide (Voir chapitre III- I), qui provoque également l'insolubilisation quantitative des composés phosphatoantimoniques, fournit un résultat analogue et indique que, même pour les mélanges à forte teneur en acide phosphorique, le rapport (P/Sb) combiné maximum est de 0,5. La similitude des résultats obtenus au moyen de ces deux techniques, quel que soit l'excès de chacune des espèces insolubilisant les phosphatoantimonates (Cs^+ ou Ag^+) permet de penser que leur précipitation s'effectue sans dégradation.

2) - Composition des acides phosphatoantimoniques de condensation élevée.

Le procédé de fractionnement consiste à centrifuger le mélange à haute vitesse. La solution est ensuite séparée en deux fractions, supérieure et inférieure. On obtient, à la surface de la solution, des composés de faible masse molaire débarrassés des hauts polymères rassemblés au fond du tube de centrifugation. Le schéma 1 représente la variation des concentrations des différentes espèces dans le tube contenant le mélange à la fin de la centrifugation.

Lorsque la vitesse de rotation et le temps de centrifugation sont convenablement choisis, la concentration des composés peu condensés est pratiquement homogène dans tout le tube de centrifugation et égale à leur concentration initiale dans le mélange non fractionné.

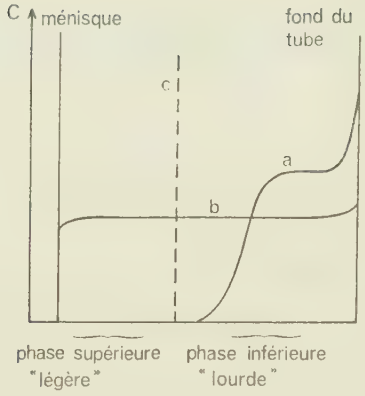


Schéma 1.

(a) hauts polymères

(b) composés peu condensés

(c) limite de prélèvement

Les hauts polymères ont alors totalement migré vers le fond du tube. La concentration des ions phosphate non combinés demeure constante dans toute la solution.

Le rapport (P/Sb) combiné dans les espèces hautement condensées est déterminé à partir des concentrations totales en antimoine et en phosphate dans la phase "légère" prélevée. Il est en effet possible d'écrire :

$$|Sb|_{\text{hts polymères}} = |Sb|_{\text{total}} - |Sb|_{\text{phase "légère"}}$$

$$|P|_{\text{hts polymères}} = |P|_{\text{total}} - \left[|P|_{\text{non combiné}} + |P|_{\text{combiné phase "légère"}}\right]$$

$$= |P|_{\text{total}} - |P|_{\text{total dans la phase "légère"}}$$

D'où le calcul du rapport(P/Sb) combiné dans les hauts polymères.

. Technique expérimentale:

Le fractionnement des mélanges est réalisé en centrifugeant 5ml de solution pendant une heure à 44 000 tours/minute. Les expériences sont réalisées au moyen d'une ultracentrifugeuse Beckman Spinco Modèle E équipée du rotor à godets mobiles SW65E. 2ml de solution sont prélevés en surface du tube de centrifugation au moyen d'une seringue de manière à éviter tout remous dans la solution.L'excellente reproductibilité de ce type de fractionnement montre que durant le prélèvement il ne se produit pas de mélange des espèces centrifugées.

L'antimoine présent dans la fraction "légère" ainsi isolée est dosé par absorption atomique (Appareil Jobin-Yvon type Delta) en flamme air-acétylène. Le titrage des ions phosphate est effectué selon la même méthode que prédemment. Afin de doser la quantité totale de phosphate présent dans la phase "légère" (acide phosphorique libre et combiné), le composé phosphatoantimonique est détruit et l'antimoine éliminé de la solution par barbotage de H_2S en milieu acide. Le sulfure d'antimoine formé est séparé par gravité (Centrifugeuse Pirouette Phywe). La solution acide recueillie est ensuite chauffée à ébullition de manière à chasser l'excès de H_2S. Cette technique permet l'élimination totale de l'antimoine et du sulfure de la solution.

. Résultats.

La figure 10 représente la proportion de hauts polymères isolés par ultracentrifugation au cours du fractionnement des mélanges.

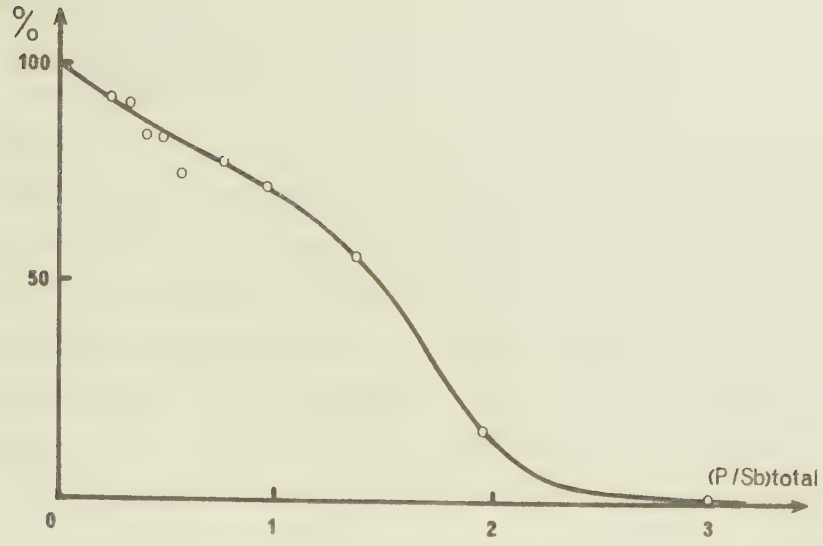


Fig. 10 - Proportion de hauts polymères isolés par ultracentrifugation préparative des mélanges $(HSbO_3)_\alpha$, H_3PO_4 .

Lorsque (P/Sb) total ≥ 2, la fraction du composé éliminé de la solution est trop faible pour que sa composition (déterminée par différence) soit connue avec suffisamment de précision. Pour tous les autres mélanges, la composition trouvée des hauts polymères est identique à celle de l'ensemble des espèces phosphatoantimoniques, déterminée sur le mélange global (Fig.9). La teneur en phosphate combiné des différentes familles d'acides est donc indépendante de leur degré de condensation.

B - ACIDITE NON TITRABLE A pH 9.

Le dosage potentiométrique rapide des mélanges $((HSbO_3)_\alpha , H_3PO_4)$ par de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (HOTMA) (addition du réactif en une minute environ) est effectué avec un potentiographe E 436 Métrohm. Les courbes de titrage des mélanges présentent deux points d'équivalence successifs, le premier situé à pH 4, le second vers pH 9. Ce dernier permet de doser l'acidité titrable totale du mélange, et par conséquent de calculer le nombre de protons engagés dans les composés étudiés.

Le rapport (H/Sb) non titrable varie peu autour de la valeur 1,13, quelle que soit la proportion d'acide phosphorique introduit dans les mélanges. Pour les rapports (P/Sb) totaux élevés (égaux à 3 et 4), la proportion (H/Sb) non titrable est d'environ 1. Cette valeur résulte de la différence de deux grands nombres ce qui peut justifier l'écart observé. Dans les calculs, l'un des protons de l'acide phosphorique non titrable à pH 9, n'est pas considéré.

Ce résultat tendrait à montrer que le nombre de protons engagés (non titrables à pH 9) dans l'ensemble des acides phosphatoantimoniques ne semble pas dépendre de leur teneur en phosphate. L'étude particulière de chaque famille de composés montre qu'il n'en est rien. En effet, le titrage rapide par HOTMA des

phases "légères" prélevées après ultracentrifugation préparative des mélanges à haute vitesse, montre que le nombre de protons masqués dans les composés peu condensés ainsi isolés varie considérablement avec leur teneur en phosphate combiné. Il en est de même pour les hauts polymères. (Ceux-ci sont isolés du reste de leur solution par chromatographie sur Bio Gel selon une technique qui sera exposée au Chapitre III - B - I.) La figure 11 représente les courbes de titrage rapide des hauts polymères extraits de différents mélanges et le tableau I rassemble la composition en protons combinés de chacune des familles d'acide phosphatoantimonique. La proportion des hauts polymères dans les mélanges permet, à partir des compositions de chacune des espèces, de retrouver avec une bonne approximation les résultats obtenus sur les mélanges non fractionnés.

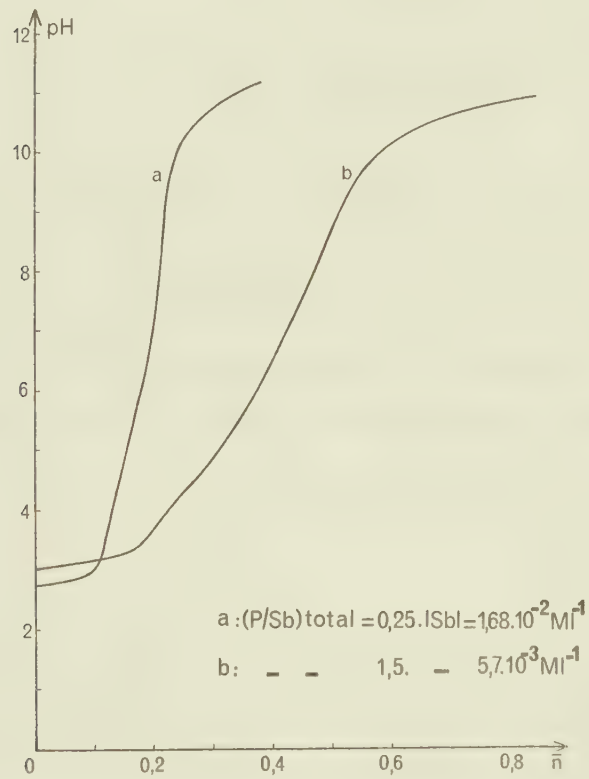


Fig.11 - Titrage potentiométrique rapide des hauts polymères phosphatoantimoniques.

TABLEAU I.

(P/Sb)total	(H/Sb)combinés petits polymères	(H/Sb)combinés Hts polymères	(H/Sb)global titrage	(H/Sb)global calcul
0,25	_*	1,10	1,12	1,07
0,5	_*	1,17	1,13	1,05
1	0,16	1,48	1,13	1,20
1,5	0,36	1,48	1,13	0,96
2	0,97	_*	1,09	1,11

(*) La très faible proportion des composés peu condensés dans les mélanges (P/Sb) = 0,25 et 0,5 introduit une incertitude très importante dans la détermination de leur teneur en protons combinés. Le rapport (H/Sb)global est alors calculé en ne tenant compte que de l'autre espèce sans que cela introduise d'erreur notable. Il en est de même pour les hauts polymères du mélange (P/Sb)total = 2.

C - CONCLUSION.

Ces résultats mettent en évidence l'existence de deux principales familles d'acide phosphatoantimonique différemment condensés dans les solutions $[(HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4]$. Les proportions initiales des mélanges modifient considérablement les quantités relatives de chacune des espèces dont la teneur en phosphate ne semble pas dépendre de leur degré de condensation. La quantité de phosphate combiné dans les motifs antimoniés augmente avec la teneur en acide phosphorique des mélanges et il existe au maximum un groupe phosphate combiné pour deux atomes d'antimoine. D'autre part, bien que le rapport (H/Sb) combiné dans le mélange global ne varie pas avec la proportion de phosphate combiné, l'ionisation des composés peu condensés est cependant beaucoup plus importante que celle des hauts polymères.

III - RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DES ACIDES PHOSPHATOANTIMONIQUES.

La réactivité chimique des espèces formées dans les mélanges $[(HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4]$ est considérée face à l'hydrolyse en milieu basique à pH 9, à la dégradation en milieu très acide (HCl 9N) et à la réduction de l'antimoine par les iodures en milieu acide. Ces études, effectuées par voie cinétique, permettent de caractériser les différentes familles de composés vis à vis de ces réactifs.

A - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Les cinétiques d'hydrolyse sont réalisées à 25°C, à pH constant égal à 9 par addition d'HOTMA au moyen d'un Combi Titreur 3D Métrohm: on enregistre en fonction du temps la quantité de réactif ajouté.

La dégradation des acides phosphatoantimoniques en milieu acide chlorhydrique concentré (HCl 9N) est étudiée par spectrophotométrie. On observe à 25°C la formation de $SbCl_6^-$, terme final de la réaction, identifié par son spectre d'absorption tracé à différents instants au cours de la dégradation. Les courbes cinétiques sont obtenues par l'enregistrement à longueur d'onde fixe (310nm) de la densité optique des solutions (spectrophotomètre Acta V Beckman équipé de l'accessoire de passage automatique des échantillons). L'étude est également effectuée par diffusion de la lumière. Le mélange, placé en milieu HCl 9N à la même concentration que dans l'étude spectrophotométrique, est dépoussiéré sur membrane Millipore puis observé dans le photogoniodiffusiomètre FICA type 42000. Un enregistreur Sefram,placé en dérivation sur l'appareil, enregistre l'intensité lumineuse diffusée à 90° au cours de la dégradation. De temps en temps, sans interrompre le déroulement du papier, on mesure l'intensité diffusée à tous les angles d'observation entre 30 et 150°.

Les cinétiques de réduction iodométrique des composés sont réalisées en milieu HCl 3N, KI 5.10^{-2} $M1^{-1}$ à 25°C. Un Combi Titreur 3D Métrohm enregistre,à potentiel constant, la quantité de thiosulfate de potassium nécessaire à la réduction de l'iode libéré au cours de l'attaque de Sb(V) par les iodures.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.

1) - Cinétiques d'hydrolyse.

La variation du rapport (H/Sb) dosé immédiatement sur les mélanges globaux (Fig. 12) montre que le rapport (H/Sb) combiné est d'environ 1,13 quel que soit le mélange considéré.

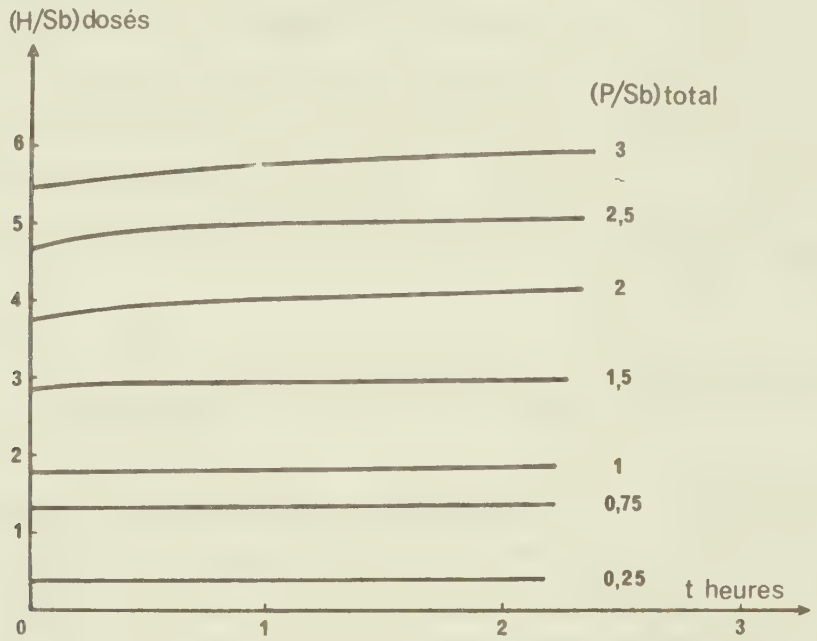


Fig.12 - Hydrolyse à pH 9 des mélanges globaux.

Les deux acidités titrables de l'acide phosphorique introduit dans les mélanges sont donc neutralisées immédiatement et presque totalement. (Il a été vu précédemment que les hauts polymères et les composés peu condensés étaient cependant très différemment ionisés, les proportions de chacune des espèces créant une compensation qui rend le degré d'ionisation moyen du mélange constant.)

Les protons non immédiatement titrables sont très difficilement attaqués à pH 9, même lorsqu'ils sont fixés sur des composés peu condensés. Des cinétiques d'hydrolyse effectuées sur ces espèces isolées par ultracentrifugation préparative montrent que plus le nombre de protons combinés est faible, plus ils sont rapidement dosés. (Tableau II)

TABLEAU II

(P/Sb) total	1	1,5	2	3
(H/Sb) combinés petits polymères	0,16	0,36	0,97	1
Temps nécessaire pour doser les protons combinés	50mn	80mn	550mn	20h

Dans ces conditions, les protons combinés dans les hauts polymères ne peuvent pratiquement pas être titrés : après une vingtaine d'heures à pH 9, il reste encore un proton combiné par atome d'antimoine dans le composé hautement condensé du mélange (P/Sb) total égal à 0,75. Bien que les hauts polymères ne soient que très lentement hydrolysés à pH 9, ils subissent cependant une diminution rapide et importante de leur coefficient de sédimentation (*), donc de leur condensation apparente (Fig.13).

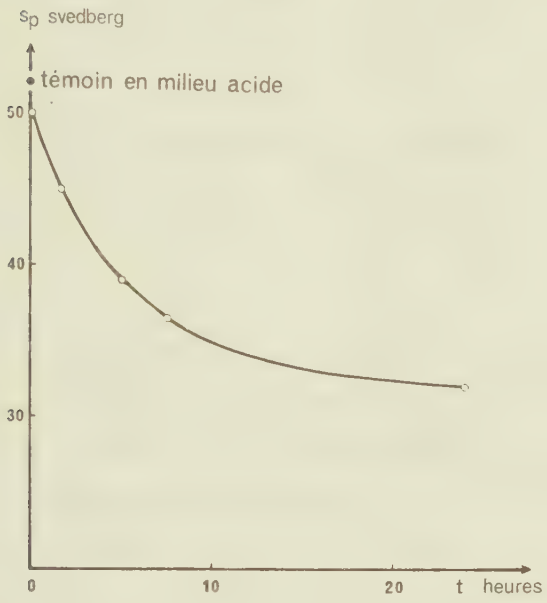


Fig.13 - Variation du coefficient de sédimentation des hauts polymères du mélange $((HSbO_3)_\alpha + 0,75\ H_3PO_4)$ à pH9. (coefficient s_p mesuré au maximum du pic de sédimentation).

Cette variation peut s'interpréter par la rupture d'associations de type électrostatique entre macromolécules puisque la composition des espèces demeure pratiquement la même, au moins durant les premières heures suivant la neutralisation à pH 9 où la diminution du coefficient de sédimentation est la plus rapide.

Il est toutefois possible de parvenir à doser tous les protons combinés dans les hauts polymères par chauffage à reflux des solutions préalablement amenées puis maintenues à pH 9. La dégradation totale des mélanges est alors obtenue après 6 à 8 heures de chauffage à reflux.

2) - Dégradation en milieu chlorhydrique très acide.

Les courbes cinétiques de dégradation des mélanges $\left[(HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4\right]$ exploitées selon une loi de pseudo premier ordre par rapport à l'antimoine

(*) Les coefficients de sédimentation calculés sont extrapolés au ménisque de la cellule de centrifugation, de manière à s'affranchir de la dilution et de la poussée hydrostatique. La détermination de ces coefficients est exposée au cours de l'étude des masses molaires des composés phosphatoantimoniques. (Voir paragraphe IV.)

font apparaître une accélération de la vitesse au cours de la réaction (Fig. 14).

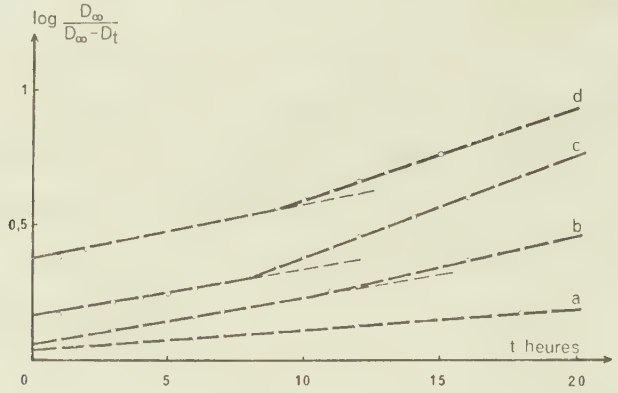


Fig. 14 - Cinétiques de dégradation en milieu HCl 9N.
(P/Sb) total = 0,25 (a); 0,5 (b); 1 (C); 1,5 (d).

Bien que l'introduction des acides phosphatoantimoniques dans le milieu d'étude (HCl 9N) ne donne pas lieu à une floculation persistante et visible (*), l'accélération de la vitesse de la réaction constatée après une dizaine d'heures environ semble due à la disparition d'associations entre macromolécules, associations qui se formeraient lors du mélange. Elles ont donc pour effet de rendre les espèces associées beaucoup moins réactives. Lorsque les associations disparaissent au cours de la dégradation, celle-ci s'effectue alors de manière plus rapide. Cette hypothèse est vérifiée par diffusion de la lumière: l'étude du mélange (P/Sb) total égal à 0,5 renfermant 90% de hauts polymères, montre que l'intensité lumineuse diffusée augmente rapidement dès que la solution est introduite dans l'acide concentré. Elle est maximum après 4 à 5 heures d'évolution puis diminue lentement par la suite (Fig. 15).

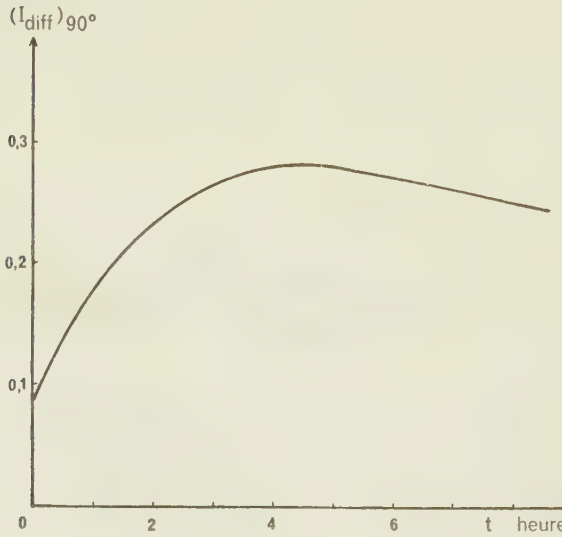


Fig.15 - Variation de l'intensité lumineuse diffusée à 90° par le mélange $((HSbO_3)_\alpha + 0,5\ H_3PO_4)$ en milieu HCl 9N. $((I_{diff})_{90°}$ par le benzène = 0,5).

(*) Au moment de l'addition du mélange dans l'acide concentré, il se produit une légère floculation qui disparaît immédiatement par agitation de la solution.

Cette variation indique l'augmentation de la condensation des acides phosphato-antimoniques, suivie d'une lente dégradation des espèces associées. L'évolution des courbes de distribution angulaire de la lumière diffusée traduit également ce phénomène (Fig. 16).

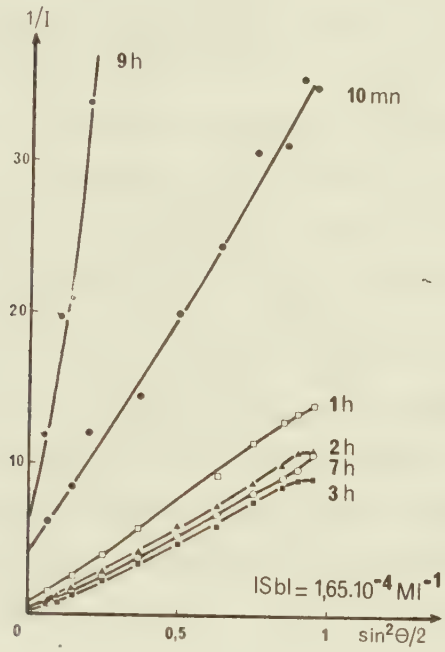


Fig.16 - Distribution angulaire de la lumière diffusée par le mélange $((HSbO_3)_\alpha + 0,5\ H_3PO_4)$ en milieu HCl 9N.

Les courbes cinétiques de la figure 14 différencient les composés peu condensés, dégradés de façon pratiquement immédiate dans les conditions expérimentales choisies, des hauts polymères très lentement attaqués. La proportion de ceux-ci dans les différents mélanges,calculée d'après l'extrapolation à temps nul de la première partie linéaire des courbes cinétiques est voisine mais légèrement supérieure à celle obtenue précédemment par ultracentrifugation préparative. L'écart entre ces deux proportions sera discuté ultérieurement, lors de l'étude de la répartition des masses molaires des composés phosphatoantimoniques (Paragraphe IV -C2).

3) - Cinétiques de réduction iodométrique.

Les courbes cinétiques sont difficilement exploitables selon une loi de pseudo premier ordre par rapport à l'antimoine. (La réduction iodométrique de

nombreux composés de l'antimoine pentavalent obéit en effet à une loi de ce type). Lorsqu'il existe des composés hautement polymérisés dans le mélange, on observe également en cours de réduction une accélération de la vitesse d'autant plus sensible que la quantité de hauts polymères en solution est importante. De même que précédemment, ce phénomène semble dû à la floculation des espèces hautement condensées au moment où le mélange est introduit dans le milieu acide de l'iodométrie.

Les courbes cinétiques de réduction sont parfaitement reproductibles et la vitesse initiale de la réaction est indépendante de la concentration de l'antimoine dans le milieu. D'autre part, la constante de vitesse de réduction des espèces hautement condensées, calculée sur la partie initiale des courbes cinétiques est indépendante de la composition en phosphate des acides phosphatoantimoniques ($K \simeq 3.10^{-2} mn^{-1}$). Cette constante de vitesse ne caractérise cependant que la réduction des hauts polymères associés par leur floculation. Les courbes cinétiques présentent toutefois l'intérêt de différencier les hauts polymères des espèces peu condensées réduites de façon pratiquement immédiate: la proportion des hauts polymères est la même que celle déjà déterminée par dégradation en milieu très acide.

C - CONCLUSION.

La réactivité des acides phosphatoantimoniques formés dans les mélanges ($(HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4$) montre la très grande stabilité des différentes familles de composés vis à vis de l'hydrolyse à pH 9. Bien que des protons combinés puissent être aisément échangés par l'ion Ag^+ (Voir chapitre III), la stabilité particulière de ces composés à l'hydrolyse souligne la constitution très robuste de l'édifice polymérisé. Par ailleurs, la formation d'associations entre macromolécules renforce leur résistance à la dégradation en milieu acide très concentré ou devant les iodures. Le mécanisme de ces deux types de réactions, probablement très complexe, n'a pas été approfondi dans le cadre de ce travail.

IV - RÉPARTITION DES MASSES MOLAIRES DES ACIDES PHOSPHATOANTIMONIQUES.

L'étude est menée au moyen de différentes techniques de l'ultracentrifugation analytique. En raison de l'importante disparité des masses molaires des différentes familles d'acide phosphatoantimonique, les caractéristiques des hauts polymères sont déterminées sur le mélange global. Les autres composés sont étudiés sur des solutions préalablement débarrassées des hauts polymères par ultracentri-

fugation préparative selon la technique utilisée lors du fractionnement des mélanges.

A - METHODES D'ETUDE.

Selon la masse des particules qui sédimentent et le type de gradient de concentration formé, différentes méthodes de l'ultracentrifugation analytique sont utilisées :

1) - Le soluté sédimente librement.

Les conditions de sédimentation libre sont obtenues dès qu'apparaît au cours de la centrifugation une couche de solvant pur au ménisque air-solution dans la cellule. Dans le cas d'une solution contenant des familles très distinctes de molécules, l'espèce la plus lourde peut migrer vers le fond de la cellule sans que les composés les plus légers soient affectés par le champ de forces centrifuges si la vitesse de rotation est convenablement choisie. Le haut polymère pourra alors se trouver dans les conditions de sédimentation libre, les autres espèces ne représentant qu'une fraction de matière négligeable sous le gradient de sédimentation.

La détermination du coefficient moyen en poids S_w et du coefficient de diffusion D_w permet le calcul d'une moyenne mixte de la masse molaire du soluté, avec l'équation de SVEDBERG (21):

$$M_{ww} = \frac{S_w}{D_w} \frac{RT}{(1-\bar{V}\rho)}$$

où R : constante des gaz parfaits ; T : température absolue ; $\bar{V}$: volume spécifique partiel du soluté ; ρ : masse volumique du solvant.

Les courbes de distribution des coefficients de sédimentation sont obtenues par le calcul de ce coefficient correspondant à des fractions successives représentant la même quantité de composé sous le gradient de concentration: on mesure les vitesses respectives de migration de points d'ordonnées équidistantes sur le front de sédimentation. Les coefficients sont corrigés de l'effet de dilution dû à la forme sectorielle de la cellule puis extrapolés à temps infini de façon à négliger les effets de diffusion. Le traitement des données (corrections, calculs, extrapolations) est effectué à l'aide d'un ordinateur C.I.I. IOO7O pour lequel un programme de calcul a été mis au point au Laboratoire.

La masse molaire du soluté peut aussi être calculée avec la loi de STOKES :

$$M = 9\sqrt{2}\,\frac{N_A \pi}{\bar{V}}\left[\frac{\eta S \bar{V}}{1-\bar{V}\rho}\right]^{3/2}$$

N_A: nombre d' Avogadro; η: viscosité absolue du solvant exprimée en poises.

Comme il le sera vu par la suite (paragraphe V), la forme sensiblement sphérique des molécules d'acide phosphatoantimonique hautement condensé, vraisemblablement peu solvatées, permet l'utilisation de cette loi. Elle ne fournit toutefois qu'une estimation minimum de la masse molaire car elle ne s'applique qu'à des particules sphériques non solvatées.

2) - Le soluté ne sédimente pas librement.

Les centrifugations sont effectuées selon la méthode de transition vers l'équilibre de sédimentation. ARCHIBALD (22) a montré que tant qu'il reste du soluté au ménisque, on peut considérer que le système est en équilibre au ménisque et au fond de la cellule. Les clichés sont analysés selon la méthode de TRAUTMAN (23): on définit un terme q_m tel que:

$$q_m = (M_w)_{app}\,(1 - \bar{V}\rho)\,C_0 - (M_z)_{app}\,(1 - \bar{V}\rho)\,\Delta C_m$$

où: $\Delta C_m = C_0 - C_m$, C_m étant la concentration de la solution au ménisque. M_w et M_z sont les moyennes en poids et "z" de la masse molaire du soluté (24).

L'exploitation des clichés fait intervenir de nombreux paramètres expérimentaux propres à la centrifugeuse et à l'agrandisseur nécessaire à l'analyse des plaques photographiques (24) (1). L'utilisation de l'optique schlieren introduit en particulier l'incrément d'indice de réfraction $\frac{dn}{dc}$ du soluté par rapport au solvant. (C'est la variation de ce paramètre en fonction du temps de centrifugation qui est enregistré sur les plaques photographiques.) La masse molaire $(M_w)_{app}$ du soluté est alors déterminée au moyen de diagrammes où l'on porte le terme $q_m \frac{dn}{dc}$ en fonction de $\Delta C_m \frac{dn}{dc}$. L'extrapolation à $\Delta C_m \frac{dn}{dc} = 0$ fournit la valeur $\left(q_m \frac{dn}{dc}\right)_0$ reliée à la masse molaire par la relation :

$$(M_w)_{app} = \frac{\left(q_m \frac{dn}{dc}\right)_0}{(1-\bar{V}\rho)\left(\Delta C_m \frac{dn}{dc}\right)_0}$$; $\left(\Delta C_m \frac{dn}{dc}\right)_0$ est la valeur obtenue lorsque $q_m \frac{dn}{dc} = 0$.

Le diagramme $(q_m \frac{dn}{dc}) = f(\Delta c_m \frac{dn}{dc})$ peut souvent être assimilé à une droite quand $(\Delta c_m \frac{dn}{dc})$ tend vers 0. La pente $tg\alpha$ de la droite donne alors la valeur de la moyenne $(M_z)_{app}$:

$$(M_z)_{app} = \frac{tg\alpha}{1-\bar{V}\rho}$$

Lorsque le système étudié est pauci-moléculaire à deux composants, le diagramme se compose de deux droites. On peut aussi l'admettre si le système est pauci-polymoléculaire, quand chaque famille de composés n'est pas trop polydispersée et que les incréments d'indice de réfraction des deux éspèces sont égaux à l'incrément d'indice moyen de la solution. On peut alors (25)(26) (27) déterminer les masses molaires moyennes en poids de chacune des espèces et leurs proportions dans le mélange.

B - TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

Les expériences sont effectuées au moyen d'une ultracentrifugeuse Beckman Spinco Modèle E équipée de l'optique Schlieren. Dans tous les cas, les solutions sont centrifugées en présence de chlorure de tétraméthylammonium (ClTMA) 0,2 $M.1^{-1}$.

Les coefficients de sédimentation des hauts polymères sont déterminés en centrifugeant le mélange global à 28 000 tours/minute en cellule à double secteur à remplissage homogène. Les coefficients de diffusion sont obtenus par centrifugation complémentaire à basse vitesse en cellule à frontière synthétique à capillaire, selon la méthode de FUJITA-VAN HOLDE (28). Le solvant dans lequel diffuse le mélange est une solution de ClTMA 0,2 $M.1^{-1}$ contenant de l'acide phosphorique à la même concentration que celle de l'acide phosphorique non combiné dans le mélange étudié. On évite ainsi de prendre en compte sa diffusion qui s'ajouterait à celle du phosphatoantimonate.

Les centrifugations en transition vers l'équilibre de sédimentation sont effectuées à différentes vitesses de rotation (entre 14 000 et 56 000 tours/minute) en cellule à double secteur à remplissage homogène. Les solutions étudiées sont préalablement débarrassées des hauts polymères par ultracentrifugation préparative.

L'incrément d'indice de réfraction du soluté par rapport au solvant est mesuré au moyen d'un réfractomètre différentiel de Pulfrich (Bellingham et Stanley). Sa valeur peut aussi être connue par centrifugation analytique à basse vitesse en cellule à frontière synthétique (24).

Le terme de flottaison $(1-\bar{V}\rho)$ est déterminé par picnométrie. Pour les acides phosphatoantimoniques, sa valeur moyenne est de 0,75. Ce terme est relié à la pente $tg\delta$ de la droite représentant la masse volumique de la solution en fonction de sa concentration (en moles par litre) d'élément monomère de masse M_0 par la relation $(1-\bar{V}\rho) = 10^3 . \frac{tg\delta}{M_0}$. (La condensation est supposée s'effectuer sans perte de masse). Les différentes moyennes du degré de condensation seront alors données par les relations:

$$n_{SD} = \frac{M_{ww}}{M_0} = \frac{S_w RT}{D_w 10^3 tg\delta} \quad ; \quad n_w = \frac{(q_m \frac{dn}{dc})_0}{10^3 tg\delta \, (\Delta c_m \frac{dn}{dc})_0} \quad ; \quad n_z = \frac{tg\alpha}{10^3 tg\delta}$$

C - RESULTATS ET DISCUSSION.

1) - Composé hautement condensé.

Les masses molaires et les degrés de condensation des hauts polymères, calculés au moyen de l'équation de Svedberg sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

	(P/Sb) total % Sb étudié	0,25 91,5	0,4 87	0,6 80	0,75 77	1 72	1,5 55
Calculs effectués avec la relation de SVEDBERG	$(s_w)_{app}$ SVEDBERG	130	47,5	38,7	36,1	45,1	60,5
	$(n_{ww})_{app}$		1 000	854	854	1 040	1 200
	$(M_{ww})_{app}$	(*)	$2,6.10^5$	$2,3.10^5$	$2,3.10^5$	$2,8.10^5$	$3,2.10^5$
Calculs effectués avec la loi de Stokes	$\overline{M}_w$	$8,4.10^5$	$2,5.10^5$	$1,4.10^5$	$1,2.10^5$	$1,6.10^5$	$2,9.10^5$
	$\overline{M}_n$	$7,5.10^5$	$2,2.10^5$	$1,2.10^5$	$1,2.10^5$	$1,5.10^5$	$2,7.10^5$
	σ_n	$2,5.10^5$	$7,9.10^4$	$4,5.10^4$	$3,5.10^4$	$4,6.10^4$	$7,5.10^4$

(*) Le coefficient de diffusion est très difficilement mesurable dans ce cas, en raison de la polydispersité du composé.

L'homogénéité moléculaire peut être caractérisée par les courbes de répartition des coefficients de sédimentation (Fig.17).

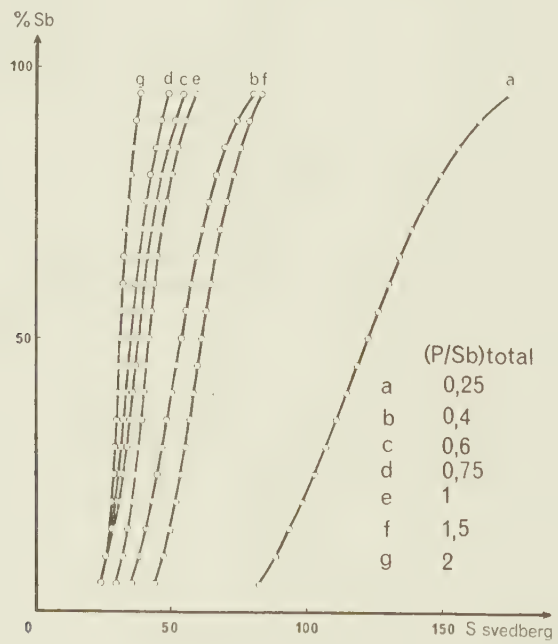


Fig.17 - Répartition des coefficients de sédimentation des hauts polymères.

L'écart-type de la distribution des masses molaires $\sigma_n = (\bar{M}_w \bar{M}_n - \bar{M}_n^2)^{1/2}$ est évalué à partir de cette répartition (Tableau III), les coefficients de sédimentation des fractions successives de soluté permettant, au moyen de la loi de Stokes, le calcul des masses molaires moyennes en poids et en nombre du composé.

Lorsque le rapport (P/Sb) total du mélange est faible, le coefficient de sédimentation est très élevé et la polydispersité très importante. Le pic de sédimentation s'écrase très vite et il n'a pas été possible de mesurer la valeur de s_w sur les mélanges où le rapport (P/Sb) total est inférieur à 0,25. Quand la proportion d'acide phosphorique croît dans les mélanges, le coefficient de sédimentation diminue brutalement et tend vers la valeur moyenne de 45 Svedberg. Simultanément, la distribution des coefficients de sédimentation devient plus étroite: l'homogénéité moléculaire augmente.

L'introduction de peu d'acide phosphorique dans le mélange provoque donc une diminution importante de la condensation de l'espèce hautement polymérisée. Lorsque la proportion d'acide phosphorique combiné augmente (à partir de 0,2 environ), celle-ci ne modifie que très peu le degré de condensation moyen de l'espèce étudiée mais provoque une rapide diminution de sa quantité sur les mélanges.

2) - Solutions débarrassées des hauts polymères.

Les hauts polymères étant éliminés du mélange par ultracentrifugation préparative, la phase "légère" prélevée à la surface de la solution dans le tube de centrifugation est étudiée selon la technique de transition vers l'équilibre de sédimentation.

Les diagrammes d'ARCHIBALD tracés sur la figure 18 révèlent l'existence de deux familles de composés de degrés de condensation moyens très différents.

Fig.18 - Ultracentrifugation des phases "légères" .

Ces familles seront désignées par B (la plus légère) et C. (Les hauts polymères précédemment étudiés sont appelés A.) Le tableau IV rassemble les caractéristiques des espèces B et C.

TABLEAU IV

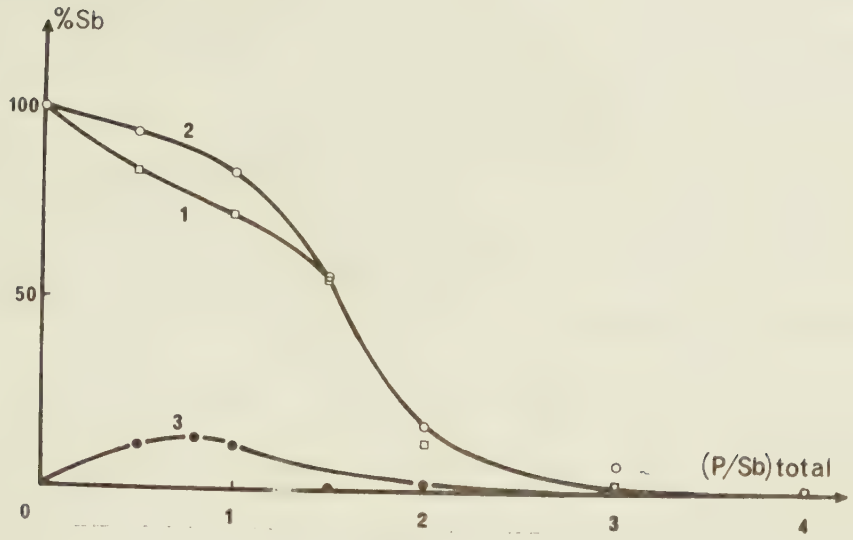
(P/Sb) total	Mélange B + C			Composé C			Composé B		
	$(n_w)_{app}$	$(M_w)_{app}$	$(Mz)_{app}$	$(n_w)_{app}$	$(M_w)_{app}$	%	$(n_w)_{app}$	$(M_w)_{app}$	%
0,6	314	77 500	112 500						
1	243	67 000	177 000	625	156 000	41	6	1 500	59
1,5	60	14 800	79 [illegible]0	364	91 000	16	5	1 250	84
2	27	5 900	70 [illegible]0	429	107 000	6	4	1 000	94
3	27	6 600	66 000	355	88 750	9	5	1 250	91
4	4	975	975	—	—	0	4	1 000	100

(Les pourcentages indiqués dans le tableau IV représentent les proportions des espèces B et C dans les solutions fractionnées.)

L'espèce C, qui apparaît dans les diagrammes d'ARCHIBALD, pose le problème de savoir s'il s'agit d'une famille particulière de composés ou si elle ne représente qu'une queue de fractionnement du composé A. Elle peut aussi résulter d'équilibres rapides de formation, après l'élimination de A de la solution, (quoique cette hypothèse soit peu vraisemblable du fait de la lenteur de l'évolution des mélanges), ou encore n'apparaître qu'en raison d'approximations trop poussées dans l'exploitation des diagrammes précédents.

Dans les calculs, il a toujours été supposé que chacune des deux espèces était isomoléculaire. Or une droite ne signifie pas nécessairement que le soluté est isomoléculaire, de même que deux droites ne caractérisent pas toujours deux espèces isomoléculaires. Dans le premier cas, une droite peut être obtenue avec des solutés non isomoléculaires dont la non idéalité l'emporte sur la polymolécularité. Dans le second cas, l'incertitude sur les points expérimentaux peut faire que l'on assimile une courbure continue à deux segments de droite. Les deux familles d'espèces mises en évidence par les diagrammes d'ARCHIBALD sont certainement polydispersées, mais ces diagrammes donnent cependant une bonne idée de la composition des solutions étudiées, d'autant que les masses molaires moyennes des deux familles sont très différentes.

D'autre part, la comparaison des proportions d'acide phosphatoantimonique hautement condensé isolé par ultracentrifugation préparative et celles obtenues par réduction iodométrique des mélanges (Fig. 19) montre que, dans les conditions de réduction choisies, le composé C n'est pas différencié de A, alors qu'il l'est par ultracentrifugation préparative.



- Fig.19 -

Courbe (1): proportion des hauts polymères isolés par ultracentrifugation préparative.
Courbe (2): proportion des hauts polymères dosés par iodométrie.
Courbe (3): écart entre les courbes (1) et (2) : proportion du composé C.

L'écart entre les courbes (1) et (2) de la figure 19, représenté par la courbe(3) correspond à la proportion de B déterminée par ultracentrifugation analytique des différents mélanges fractionnés.

Le calcul de la masse molaire correspondant aux coefficients de sédimentation les plus faibles des courbes de distribution établies pour le composé A (Fig. 17) donne une valeur de même ordre que celle de la masse déterminée pour l'espèce C. De plus, le calcul approché de la position du front de sédimentation dans la centrifugation préparative permet également de constater que pour cer - tains mélanges ($0,6 \leq (P/Sb)total \leq 1,5$), la limite de prélèvement se trouve très proche de la position, dans le tube, des espèces correspondant au bas des courbes de distribution précédentes. Ceci semble donc montrer que le composé C ne constitue pas une famille propre d'acides phosphatoantimoniques, mais repré - sente, du fait de la polydispersité du composé A, une fraction des espèces hautement polymérisées les moins lourdes.

Le fractionnement des mélanges qui peut paraître imparfait, présente cependant l'intérêt de confirmer les positions relatives des différentes courbes de distribution des coefficients de sédimentation et de fournir une étude plus détaillée des faibles masses molaires du composé A, non analysées précédemment. On peut ainsi raisonnablement penser que les mélanges ne renferment que deux familles d'espèces, dont l'une est fortement polydispersée.

Lors d'études ultérieures des composés peu condensés, le fractionnement des mélanges par ultracentrifugation sera toujours utilisé mais en diminuant le volume prélevé de phase "légère".

L'extrapolation à ordonnée nulle ($q_m \frac{dn}{dc} = 0$) sur les diagrammes d'ARCHIBALD, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus de soluté au ménisque, donne une valeur:

$$\Delta n_1 = n_{solution} - n_{solvant\ 1}$$

très différente de la valeur:

$$\Delta n_2 = n_{solution} - n_{solvant\ 2}$$

mesurée par centrifugation complémentaire à basse vitesse en cellule à frontière synthétique, lorsqu'une couche de solvant (ClTMA 0,2 Ml^{-1}) est déposée sur la solution. L'écart provient du fait que, dans ce cas, la diffusion de l'acide phosphorique non combiné est prise en compte sous la courbe du gradient, ce qui modifie le terme $n_{solvant\ 2}$. La valeur Δn_1 fait en effet intervenir un terme $n_{solvant\ 1}$ qui correspond à du ClTMA 0,2M.1^{-1} et à l'acide phosphorique non combiné. (Celui-ci se comporte en solvant puisqu'il ne migre pas dans les conditions de rotation choisies.) La mesure de l'incrément d'indice de réfraction de H_3PO_4 en milieu ClTMA 0,2M.1^{-1} et de l'écart $\Delta n_1 - \Delta n_2$ permet donc le calcul de la concentration de l'acide phosphorique non combiné dans le mélange. On peut ainsi retrouver directement, et avec une bonne précision, la composition des acides phosphatoantimoniques les moins condensés.

V - Forme des molécules de l'acide phosphatoantimonique de condensation élevée.

La détermination de la forme et de la dimension des macromolécules peut être réalisée par diffusion de la lumière au moyen de la construction d'un diagramme de ZIMM (29): on trace un réseau de courbes à différentes concentrations du soluté, donnant la valeur du rapport C/I en fonction de $(\sin^2\Theta/2 + kC)$.

C: concentration du soluté; I: intensité diffusée; Θ : angle de la direction d'observation par rapport au faisceau incident; k: constante arbitraire permettant le tracé commode du diagramme.

Le réseau permet l'extrapolation directe à angle nul et concentration nulle du rapport C/I. Dans ces conditions, pour un angle Θ d'observation, l'intensité diffusée s'exprime sous la forme: $I_\theta = I_0\ P(\Theta)$, le terme $P(\Theta)$ ne dépendant que de la forme de la molécule en solution. I_0 est l'intensité diffusée à angle nul.

La forme et la taille des macromolécules sont approchées en calculant le polynôme P(Θ) expérimental et en tentant de le faire coïncider pour tous les angles de mesure avec un polynôme P(Θ) théorique tabulé pour des molécules de forme simple (sphères, pelotes gaussiennes polydispersées ou non, bâtonnets) (30). Le mode opératoire est identique à celui déjà exposé.

La figure 20 représente le diagramme de ZIMM construit à partir des mesures de diffusion sur le mélange (P/Sb) total = 0,75 placé en milieu $ClTMA=0,2Ml^{-1}$. Le mélange contient 90% de hauts polymères dont la teneur en phosphate combiné est 0,38.

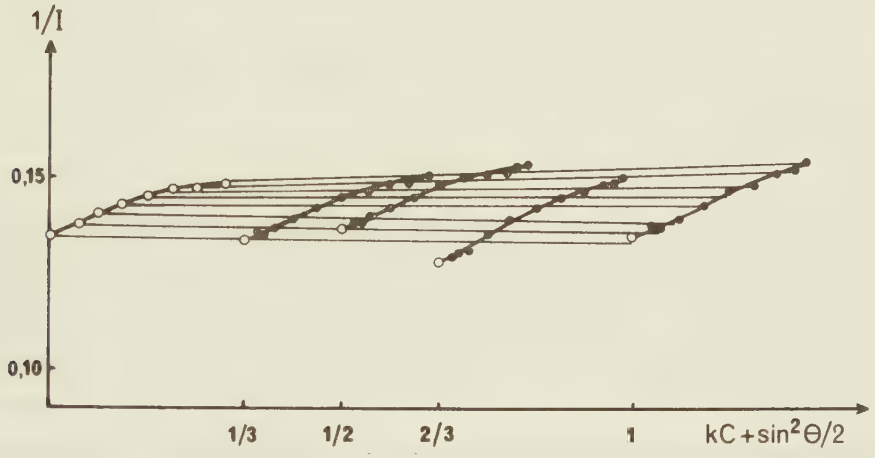


Fig.20 - Diagramme de ZIMM du mélange $((HSbO_3)_\alpha$ +0,75 $H_3PO_4)$
$[(I_{diff})_{90°}$ par le benzène = 0,5]

La comparaison des polynômes P(Θ) montre une assez bonne corrélation entre les molécules étudiées et des particules de forme sensiblement sphérique dont le diamètre moyen serait égal à 50 nm environ (Tableau V). Cette taille n'est qu'approchée en raison de la polymolécularité du milieu. Le motif tridimensionnel

TABLEAU V

θ	P (θ) exp	P (θ) sphères $\overline{D}$ = 54,4 nm	P (θ) pelotes monodispersées	P (θ) pelotes polydispersées	P (θ) bâtonnets
30	0,989	0,987	0,990	0,988	0,990
37,5	0,985	0,981	0,985	0,984	0,985
45	0,978	0,977	0,979	0,979	0,979
60	0,961	0,964	0,965	0,964	0,965
75	0,944	0,948	0,948	0,948	0,949
90	0,931	0,931	0,931	0,931	0,931
105	0,918	0,916	0,914	0,915	0,916
120	0,912	0,899	0,897	0,897	0,898
135	0,909	0,889	0,886	0,887	0,886
142,5	0,906	0,884	0,881	0,883	0,883
150	0,903	0,879	0,877	0,879	0,878
Ecart-type $\frac{1}{n}\sum_{1}^{n}(x_{th}-x_{exp})^2$		$1,16.10^{-4}$	$1,90.10^{-4}$	$1,70.10^{-4}$	$1,75.10^{-4}$

est cependant en accord avec la faible viscosité des solutions d'acide phosphato-antimonique et le faible taux d'ionisation du haut polymère.

Outre le fait que les acides phosphatoantimoniques hautement condensés présentent à l'état solide une structure cristalline issue de celle de l'acide antimonique β, mais beaucoup moins parfaite (voir Chapitre III, II, B2b), et que la cinétique de formation de ces composés, suivie par diffusion de la lumière (*), laisse présumer un mécanisme de copolycondensation, les résultats du tableau précédent relatifs à la forme des molécules permettent de penser que les groupes phosphate combinés ne sont pas uniquement liés en surface du polymère, mais constituent également avec l'antimoine une trame homogène. (Cette interprétation sera confirmée par l'étude cinétique de la formation des hauts polymères, Chap.V).

VI - Conclusion.

La stabilisation de l'acide antimonique en solution intervient par formation de polymères solubles répartis en deux principales familles de même composition chimique mais d'ionisation très variable. Les hauts polymères, très stables, sont caractérisés par une faible réactivité vis à vis de milieux acide ou basique.

L'introduction de peu d'acide phosphorique dans la solution d'acide antimonique provoque à l'équilibre, une rapide diminution de la masse molaire moyenne des hauts polymères qui demeure ensuite sensiblement constante ($M_w \simeq 3.10^5$). A partir du rapport $(P/Sb)_{total}$ égal à 0,5 et bien que la condensation de chaque espèce ne varie pratiquement pas, la masse molaire moyenne du mélange continue de diminuer car l'addition d'acide phosphorique a pour conséquence de réduire rapidement la quantité des hauts polymères au profit d'une espèce en moyenne six fois condensée par rapport à l'antimoine.

(*) Les cinétiques de formation étudiées au début de l'évolution des mélanges $[(HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4]$ font apparaître une brusque diminution de l'intensité diffusée, assimilable à une baisse de la masse molaire moyenne. L'intensité diffusée croît ensuite lentement. Ceci constitue, par analogie avec les composés arsénio III antimoniques (31) un argument en faveur de l'hypothèse selon laquelle il se produit d'abord une dépolymérisation de l'acide antimonique, puis une copolycondensation du complexe phosphatoantimonique.

Chapitre III

Etude de la réaction d'échange d'ions en solution avec l'argent dans les acides phosphatoantimoniques.

L'affinité particulière de l'acide antimonique β et de certains antimonates cristallisés pour l'ion Ag^+ conduit à observer la fixation de l'argent par les acides phosphatoantimoniques en solution. Il semble en effet intéressant de comparer, de ce point de vue, les différents types de composés aux polymères qui résultent de la stabilisation de l'acide antimonique, et de voir comment les propriétés d'échange d'ions sont maintenues dans la trame phosphatoantimonique.

L'étude de l'échange en solution est effectuée en milieu acide ou en milieu neutre à pH 7, cette dernière condition permettant l'analyse du mécanisme réactionnel et la comparaison du comportement des différentes espèces phosphatoantimoniques avec l'argent.

I - Echange en milieu acide.

A - CARACTERES DE L'ECHANGE.

L'argent introduit en milieu acide (au pH des mélanges), se fixe dans les hauts polymères phosphatoantimoniques en éliminant une quantité équivalente de protons et les composés demeurent solubles jusqu'à 0,6 Ag/ Sb environ, quelle que soit leur teneur en phosphate. Au delà, l'addition d'argent gélifie le système. Il s'agit davantage d'une précipitation dans les mélanges renfermant de fortes proportions de composés faiblement condensés.

La vitesse de l'échange est mesurée dans les mêmes conditions que dans l'étude de l'acide antimonique cristallisé (voir chapitre I), en maintenant constantes les concentrations d'argent et d'acide en solution :

$$(\left|Ag^+\right| = 10^{-3}\ M1^{-1} \quad ; \quad \left|H^+\right| = 10^{-1}\ M1^{-1})$$

au moyen d'un appareil Combi-Titreur 3D Métrohm.

Alors que l'acide antimonique utilisé sous forme de gel donne lieu à un échange pratiquement immédiat dont la durée ne peut être mesurée avec l'appareillage utilisé, les acides phosphatoantimoniques sont le siège d'une réaction d'autant plus lente que leur teneur en phosphate est élevée. (Fig. 2I)

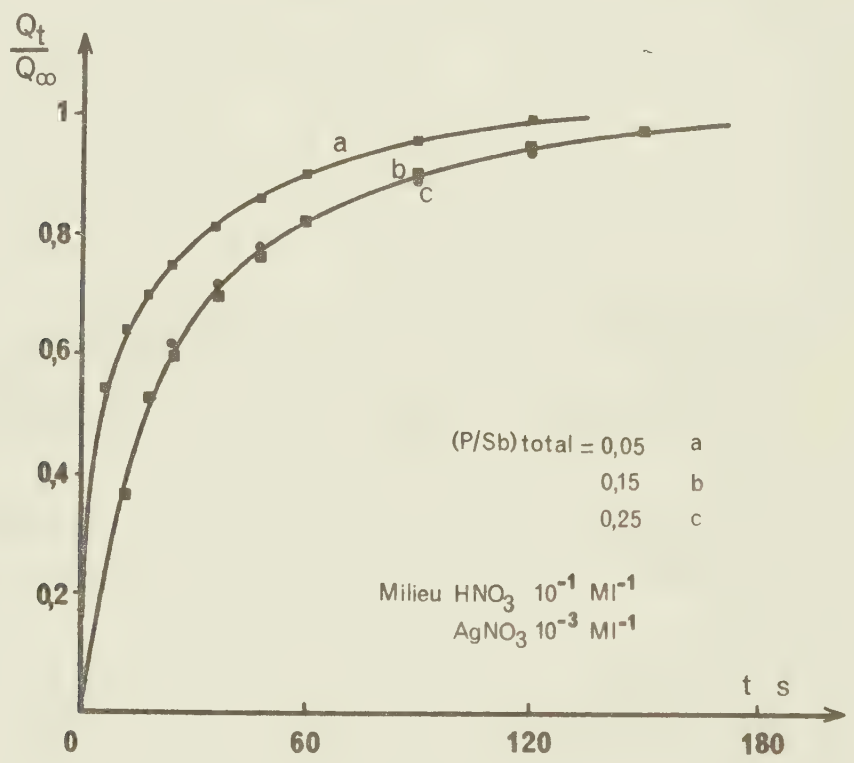


Fig.21 - Vitesse de l'échange avec l'argent dans les acides phosphatoantimoniques.

Celle-ci désorganise et resserre la structure cubique type pyrochlore d'origine (celle de l'acide antimonique, voir paragrapheII- B2b) ce qui, par conséquent, diminue la mobilité des ions dans le réseau phosphatoantimonique. Les quantités d'argent fixées dans ces conditions ($\left|Ag^+\right| = 10^{-3}\ M1^{-1}$; $\left|H^+\right| = 10^{-1}\ M1^{-1}$) ne varient pratiquement pas avec la teneur en phosphate des échangeurs (0,55Ag/Sb). (Dans les mêmes conditions, l'acide antimonique fixe environ 0,8 Ag^+/ Sb.)

Le mécanisme et les bilans de la réaction sont précisés dans le paragraphe II relatif à l'échange en milieu neutre.

B - APPLICATION ANALYTIQUE.

La gélification ou la précipitation des phosphatoantimonates par l'argent en milieu acide peut être utilisée pour les éliminer de leurs solutions. L'insolubilisation est totale avec un excès d'argent, alors que l'acide phosphorique non combiné demeure soluble dans ces conditions. Son dosage après séparation permet le calcul de la composition des composés étudiés.

La quantité de nitrate d'argent ajoutée est telle que Ag/Sb = 1. Quand la proportion des hauts polymères est faible (P/Sb total > 1,5), la précipitation est moins quantitative et le rapport Ag/Sb est porté à 1,5. Les mélanges, agités une dizaine de minutes, sont centrifugés. Dans tous les cas, la quantité d'antimoine présente dans la solution recueillie est négligeable. Les ions phosphate sont dosés par ampérométrie en milieu acétate.

Le rapport (P/Sb) combiné déterminé selon cette technique est identique à celui trouvé précédemment lorsque les composés phosphatoantimoniques sont floculés par le césium. Il est également le même que celui de l'espèce hautement polymérisée séparée par ultracentrifugation. La précipitation par l'argent des espèces peu condensées étant rendue quantitative, il a été possible de vérifier que dans les mélanges à forte teneur en acide phosphorique, la limite du rapport (P/Sb) combiné est égale à 0,5 (Fig. 22).

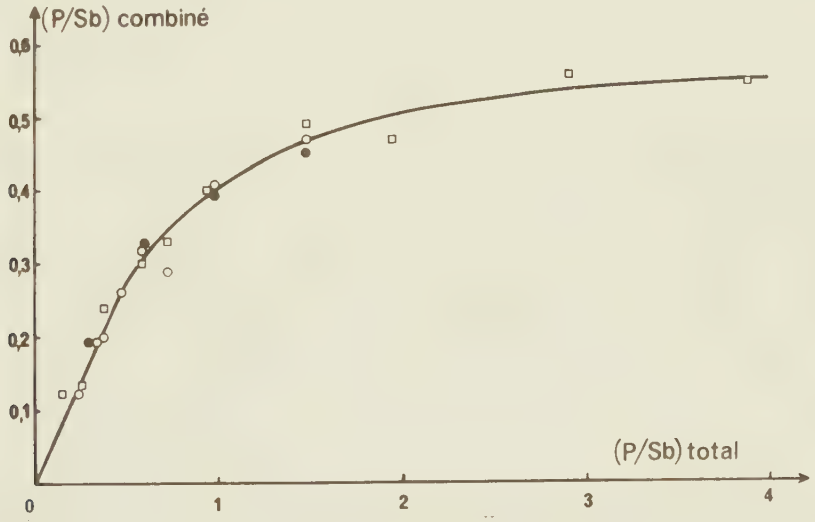


Fig.22 - Composition des acides phosphatoantimoniques.
(□) Mélange global précipité par Ag^+
(●) Mélange global précipité par Cs^+
(O) Hauts polymères isolés par ultracentrifugation préparative

La valeur trouvée pour la composition chimique des acides phosphatoantimoniques, indépendante des techniques utilisées pour sa détermination, permet de penser que l'introduction de l'argent dans la solution acide ne provoque pas de

dégradation. Il n'en est pas de même à pH neutre.

II - ECHANGE EN MILIEU NEUTRE.

La réaction d'échange d'ions est étudiée en observant la fixation progressive de l'argent par les phosphatoantimonates, le pH de la solution étant constamment maintenu à 7 tout au long de l'introduction de l'argent. Cette valeur du pH a été choisie parce qu'elle favorise un échange maximum. Elle permet de plus le dosage quantitatif des protons déplacés par l'échange. En outre, l'acide phosphorique non combiné est quantitativement précipité par l'argent à pH 7 sous forme de Ag_3PO_4 et il ne se forme pas dans ces conditions d'hydroxyde d'argent risquant de perturber les expériences.

. Mode opératoire.

Un Combi Titreur 3D Métrohm amène le pH de la solution à 7 par addition d'hydroxyde de tétraméthylammonium (HOTMA). Lorsque la consommation d'HOTMA est terminée (*), on ajoute une petite quantité de nitrate d'argent. L'appareil ramène alors le pH de la solution à la valeur imposée par une nouvelle addition d'HOTMA. Pour chaque fraction de nitrate d'argent introduite, on note le volume d'HOTMA nécessaire et simultanément, on mesure le potentiel d'argent de la solution lorsqu'il est stabilisé.

A - ETUDE DU MELANGE GLOBAL.

Les diagrammes obtenus (Fig. 23) se décomposent en général en quatre parties distinctes :

. Un premier tronçon AB, de pente 1, pendant lequel la fixation de l'argent est pratiquement totale et s'accompagne de l'élimination d'une quantité équivalente de protons. Jusqu'au point B, les composés demeurent totalement solubles. Cette première partie des diagrammes n'est observée que si le rapport $(P/Sb)_{total}$ est égal ou inférieur à 2,5 , c'est à dire tant qu'existent des hauts polymères en solution. L'échange quantitatif d'un proton combiné par un ion Ag^+ s'effectue donc sur les espèces les plus hautement condensées des mélanges.

. Après le point B, les ions Ag^+ sont toujours fixés, mais de manière moins quantitative (Fig.24).La fixation ne s'accompagne pas d'élimination de protons (palier BC) et le long de ce palier il apparaît une opalescence blanche d'autant plus importante que l'on approche du point C pour lequel la précipitation des phosphatoantimonates est totale. Quelles que soient les conditions de pH, il

(*) L'étude de la réactivité des phosphatoantimonates a montré qu'ils n'étaient que très faiblement hydrolysables à pH 9. Ceci évite donc le risque de dégradation des espèces étudiées dans ces conditions par le seul fait de l'hydrolyse.

est impossible d'obtenir une précipitation préférentielle des hauts polymères.

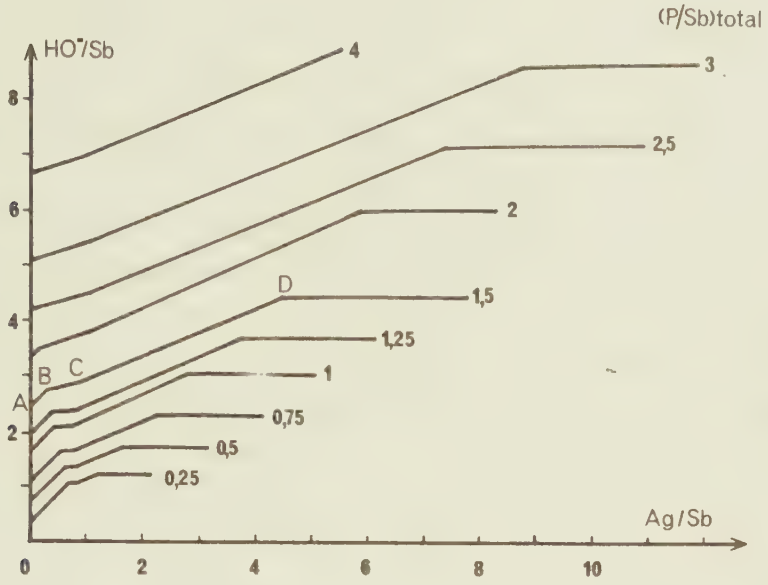


Fig.23 - Titrage à pH 7 par l'argent des mélanges globaux $\left[(HSbO_3)_a\ ,\ H_3PO_4\right]$.

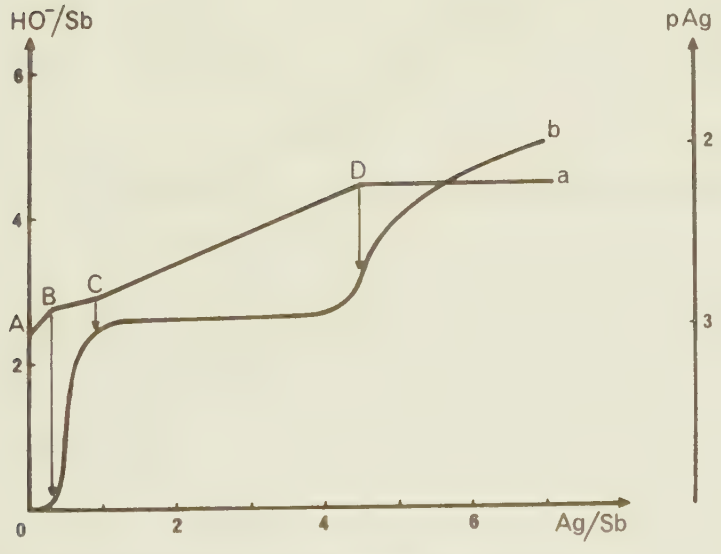


Fig.24 - Titrage à pH 7 par l'argent du mélange $\left[(HSbO_3)_a + 1,5\ H_3PO_4\right]$ (a)

Courbe (b) : variation du pAg de la solution.

. Le segment CD, de pente 0,45 environ, correspond à la précipitation sous forme Ag_3PO_4 jaune de l'acide phosphorique non combiné dans le mélange.
. Après le point D, un nouveau palier indique la fin du dosage, également repérée par la brusque augmentation de la concentration d'argent libre en solution (Fig.24).

L'étude des diagrammes de la figure 23 appelle les observations suivantes:
. La fixation de l'argent sur les petits polymères ne commence qu'après une fixation quantitative dans les hauts polymères.
. La proportion entre les rapports Ag^+/Sb aux points B et C est voisine de la proportion des hauts polymères dans le mélange correspondant, mais toujours inférieure (Fig. 25). L'écart entre ces courbes peut s'expliquer par une capacité d'échange différente pour chaque espèce ou parce que la fraction hautement condensée du mélange continue à fixer de l'argent après le point B.

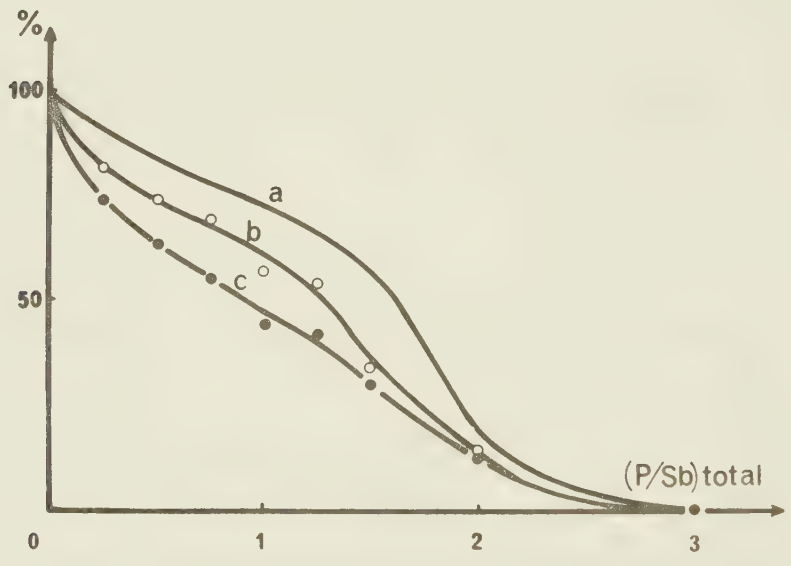


Fig. 25

Courbe (a): proportion de hauts polymères
Courbe (b): proportion (Ag/Sb) fixé au point B /(Ag/Sb) au point C
Courbe (c): rapport (Ag/Sb) fixé au point B

. Le dosage de l'acide phosphorique non combiné, le long du segment CD, donne une composition des phosphatoantimonates inférieure à celle déterminée par les différentes techniques vues précédemment.Ceci implique, dans ces conditions, que les phosphatoantimonates se dégradent et libèrent une certaine quantité de phosphate qui précipite ensuite sous forme de Ag_3PO_4.
. La variation du rapport (Ag/Sb) ajouté au terme du dosage (point D)en fonction

du rapport (P/Sb) total est représentée par une droite de pente 3 et passant par l'origine, au moins pour les rapports (P/Sb) supérieurs à 0,75 (Fig.26).

- Fig.26 -

si x représente le rapport (P/Sb) total d'un mélange, y la proportion (P/Sb) combinée et z le rapport (Ag/Sb) fixé au terme de la réaction d'échange (point C), on peut alors écrire :

$$3\,(x - y) + z = 3x \qquad \text{soit } z = 3y.$$

le terme $3(x - y)$ représente la quantité d'argent nécessaire pour précipiter l'acide phosphorique non combiné du mélange.

La quantité d'argent fixée par les phosphatoantimonates doit donc être égale à trois fois le rapport (P/Sb) combiné. Ceci est en contradiction avec les résultats expérimentaux antérieurs.

Les diagrammes $HO^-/Sb = f(Ag/Sb)$ tracés à pH 7 sur les mélanges ($(HSbO_3)_\alpha$, H_3PO_4) permettent de distinguer qualitativement les espèces présentes en solution. Ils ne sont cependant pas suffisants pour expliquer les remarques ci-dessus. Ceci impose de fractionner les mélanges et d'étudier la variation de la capacité d'échange de chaque espèce en fonction de leur composition ainsi que leur stabilité dans les conditions expérimentales choisies.

B - ETUDE DE L'ECHANGE SUR LES FAMILLES PHOSPHATOANTIMONIQUES SEPAREES.

1) - Fractionnement des mélanges.

Les mélanges sont fractionnés selon deux techniques : ultracentrifugation préparative et chromatographie sur gel d'agarose. Deux méthodes sont nécessaires car chacune d'elles ne permet d'obtenir qu'une seule espèce de manière satisfai - sante pour l'étude ultérieure.

L'ultracentrifugation préparative rassemble au fond du tube d'analyse la partie hautement polymérisée du mélange mais ne l'isole pas des autres espèces plus légères existant dans le milieu. (Celles-ci constituent le "solvant" de l'espèce qui migre). Cette technique permet, par prélèvement en surface de la solution centrifugée, d'obtenir les composés peu condensés isolés des hauts polymères mais non de l'acide phosphorique non combiné.

La chromatographie sur gel d'agarose permet au contraire d'isoler du mélange les composés de grande masse molaire.Ceux-ci traversent la colonne pratiquement sans rétention sur un gel convenablement choisi, alors que les espèces peu condensées et l'acide phosphorique non combiné y sont fixés. Le fractionnement est réalisé en déposant 2ml de mélange au sommet d'une colonne de Bio Gel A1,5m (Bio-Rad) (hauteur 10cm, diamètre 2,5cm). L'élution réalisée par du NO_3TMA $0,1Ml^{-1}$ ou de l'eau pure (*), est effectuée à pression constante sur le gel par une colonne d'éluant de 90cm de hauteur. Un collecteur rassemble des fractions de 5ml d'éluat. Le premier pic des courbes d'élution (Fig.27) correspond à l'élution des hauts polymères, le deuxième à celle des espèces"légères" .

Les positions des maximum d'élution par rapport au volume d'éluant sont en accord avec l'étalonnage en masses molaires des Bio Gels vis à vis de ce type de polymères minéraux réalisé au Laboratoire (32). L'efficacité des modes de fractionnement est contrôlée par cinétique de réduction iodométrique des composés phosphatoantimoniques recueillis.

- Fig. 27 -

Elution des mélanges $((HSbO_3)_a, H_3PO_4)$ sur Bio Gel A 1,5m par NO_3TMA $0,1Ml^{-1}$.

(*) Les courbes d'élution sont sensiblement les mêmes que l'éluant soit NO_3TMA ou H_2O. Par contre, quand l'élution est faite avec NO_3TMA, il se produit une permutation partielle entre des protons du composé recueilli et des ions TMA^+, faussant les bilans en protons de l'échange.

2) - Composés hautement polymérisés.

a) Etude de l'échange.

Les diagrammes de la figure 28a représentent le titrage des hauts polymères par l'argent à pH 7, et sont obtenus par la même technique que celle utilisée pour l'étude du mélange global. La figure 28b indique la proportion d'argent fixée par les composés en fonction de celle introduite dans la solution.

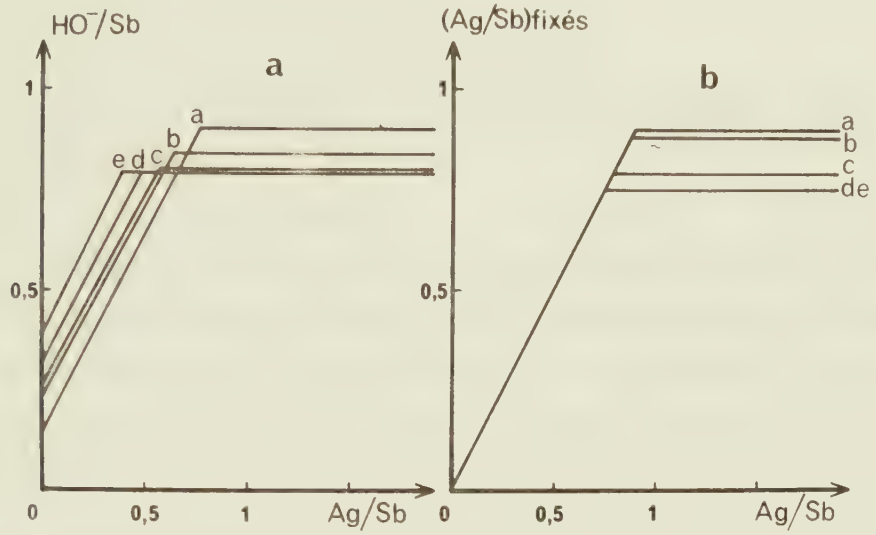


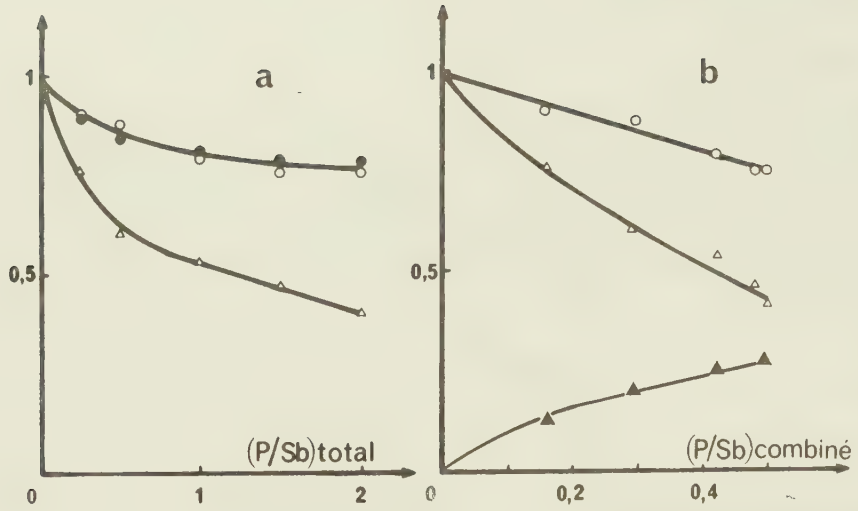
Fig.28a - Titrage à pH 7 par l'argent des hauts polymères (P/Sb) total = 0,25(a), 0,5(b), 1(c), 1,5(d), 2(e)

Fig.28b - Variation de la quantité d'argent fixé au cours du titrage à pH 7 des hauts polymères.

Tant que le rapport (Ag/Sb) introduit est inférieur ou égal à l'abcisse du début du palier de la figure 28a, l'argent se fixe totalement dans les hauts polymères en libérant une quantité équivalente de protons. Les composés demeurent solubles.

Quand la proportion d'argent introduite est supérieure à cette limite, l'argent se fixe toujours totalement mais sans libération de protons ((Ag/Sb) introduit $\leq$ abcisse du début du palier des courbes de la figure 28b). L'insolubilisation des composés à lieu dans cette zone.

Le bilan global de la fixation de l'argent est représenté sur les figures 29a et 29b, en comparaison avec le bilan global des protons titrés en fin de réaction.



(O) Ag/Sb fixé au total
(●) H/Sb titré au total
(△) H/Sb échangé
(▲) H/Sb immédiatement titrés à pH 7

- Fig.29 -

La fixation de l'argent s'effectue donc selon deux modes:

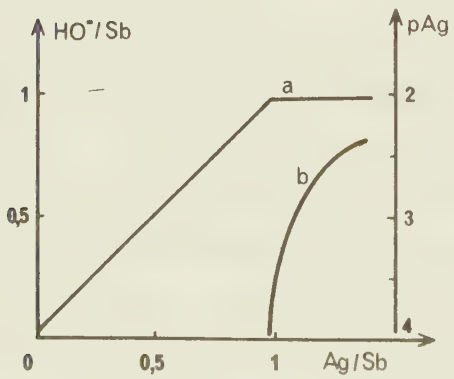
. la réaction d'échange proprement dite, très quantitative à pH 7.

. la fixation de l'argent sur les groupes qui ont été ionisés lors de la neutralisation initiale des mélanges. L'insolubilisation a lieu durant cette seconde période lorsque le "produit de solubilité" du composé est atteint.

Ceci amène alors à distinguer deux types de protons :

. des protons (1 H/Sb) situés à l'intérieur de la trame antimoniée, dont une certaine proportion (Fig.29) peut être échangée par l'argent sans que le composé cesse d'être soluble. Ce sont des protons de ce type qui peuvent être totalement échangés dans l'acide antimonique β (Fig.30). Une interprétation de la différence constatée (échange partiel ou total) sera fournie par l'étude des acides phosphatoantimoniques hautement condensés à l'état solide.

. des protons appartenant aux groupes phosphate situés en surface de l'échangeur (Voir paragraphe IV), titrés à pH 7 sans addition d'argent et remplacés par la suite pour former un composé insoluble.



- Fig.30 -

Titrage à pH 7 par l'argent de l'acide antimonique β

(a) : variation du rapport (HO^-/Sb) ajouté

(b) : variation du pAg de la solution

b) Etude des acides phosphatoantimoniques à l'état solide.

Les échantillons sont obtenus après ultracentrifugation préparative à haute vitesse des mélanges et évaporation à température ordinaire de la fraction inférieure recueillie dans le tube de centrifugation. Les spectres de rayon X sont effectués sur un générateur Philips PW 1008 équipé d'une chambre Debye-Scherrer de 114mm de diamètre, en utilisant la raie K_α du cuivre. Les spectres infra-rouge sont réalisés sur un appareil Perkin Elmer modèle 457, par micropastillage dans KBr.

L'étude des spectres de diffraction des rayons X des phosphatoantimonates permet de vérifier que leur structure, tant qu'elle existe, dérive de celle de l'acide antimonique β.

Lorsque la quantité d'acide phosphorique combiné est faible, (P/Sb = 0,05) la structure cubique à faces centrées type pyrochlore se manifeste sans aucune ambiguité. Le paramètre de la maille cristalline est cependant plus faible que celui de l'acide antimonique (Tableau VI). Quand la teneur en phosphate combiné augmente, les spectres X s'appauvrissent et les raies deviennent de plus en plus larges et floues. On assiste à la disparition progressive de la structure cristalline de l'acide antimonique. Ceci se traduit par le fait que le paramètre de la maille cristalline aurait tendance à diminuer (*) quand le rapport (P/Sb)combiné augmente (Tableau VII) , ce qui ne permet plus à la structure pyrochlore d'exister.

TABLEAU VI

$[(HSbO_3)_\alpha + 0{,}05\ H_3PO_4]$. Indexation dans une maille pyrochlore d'arête $a = 10{,}15$ Å.

I	d_{exp} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$	I	d_{exp} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$
TF	5,805	5,860	1 1 1	F	1,793	1,794	4 4 0
F	3,045	3,060	3 1 1	m	1,715	1,715	5 3 1
F	2,905	2,930	2 2 2	F	1,529	1,530	6 2 2
m	2,526	2,537	4 0 0	f	1,466	1,465	4 4 4
f	2,314	2,328	3 1 1	m	1,424	1,421	7 1 1 5 5 1
tf	2,066	2,072	4 2 2	m	1,326	1,321	5 5 3 7 3 1
m	1,947	1,953	3 3 3 5 1 1	tf	1,274	1,268	8 0 0

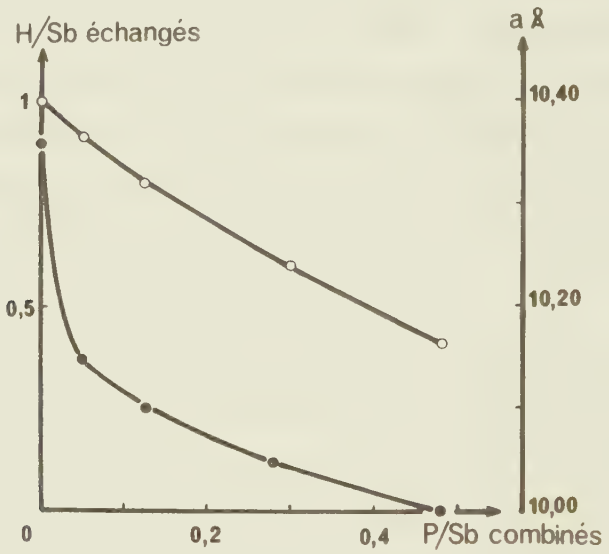
TABLEAU VII

(P/Sb) combiné = 0,125 $a = 10{,}10$ Å		(P/Sb) combiné = 0,28 $a = 10{,}05$ Å		(P/Sb) combiné = 0,48 $a = 10$ Å	
d_{exp} (Å)	d_{cal} (Å)	d_{exp} (Å)	d_{cal} (Å)	d_{exp} (Å)	d_{cal} (Å)
5,805	5,831	5,805	5,802	5,805	5,772
3,045	3,045	3,000	3,030	3,021	3,015
2,905	2,915	2,861	2,901		
2,526	2,525				
2,307	2,317				
1,941	1,944	1,931	1,934	1,928	1,924
1,789	1,785	1,781	1,776	1,773	1,767
1,711	1,707	1,589	1,589	1,564	1,581
1,529	1,722	1,529	1,515	1,517	1,525

(*) Le paramètre cristallin ne peut être calculé que très approximativement au moyen de raies qui deviennent rapidement très floues et peu nombreuses. Il n'est donc possible de donner qu'un ordre de grandeur de la dimension d'une maille qui tend à disparaître.

Les composés tendent à devenir amorphes aux rayons X. Cette évolution de la structure se manifeste également sur les spectres infra-rouge réalisés sur les mêmes échantillons. Les bandes caractéristiques de la structure pyrochlore s'estompent progressivement à mesure que le rapport (P/Sb) augmente. Les bandes assimilables aux liaisons P - O (1180, 1000 et 650 cm^{-1}) deviennent simultanément de plus en plus intenses.

On voit donc que le rétrécissement de la maille cristalline, lorsque la teneur en phosphate augmente, ne doit plus permettre à une quantité suffisante d'argent de pénétrer dans le motif phosphatoantimonique pour y déplacer la totalité des protons combinés (Fig. 31).



- Fig. 31 -

Variations du rapport (H/Sb) échangé dans les hauts polymères (O) et du paramètre de la maille cristalline (●) en fonction du rapport (P/Sb) combiné.

c) Etude de la stabilité des hauts polymères en présence d'argent à pH 7.

Le composé hautement condensé d'un mélange partiellement échangé à pH 7 (c'est à dire jusqu'au début du palier de la figure 28a) est étudié par ultracentrifugation analytique. Le témoin correspondant amené à pH 7 mais dépourvu d'argent , est centrifugé dans les mêmes conditions. Les coefficients de sédimentation des deux échantillons satisfont la relation $M_1/M_2=(s_1/s_2)^{3/2}$ valable pour des molécules sphériques non solvatées. (On suppose qu'il n'y a pas variation de volume spécifique partiel, de la forme et de l'hydratation de chacun des échantillons.) Le rapport calculé des masses molaires (tenant compte du taux de subs - titution des protons par l'argent) est de 1,2. Les centrifugations fournissent un

rapport $(s_1/s_2)^{3/2} = 1,25$. (Les mesures sont effectuées avec le mélange $(P/Sb)_{total}$ égal à 1.) Le bon accord entre ces deux valeurs atteste que la fixation de l'argent n'entraîne pas de variation du degré de condensation du haut polymère. D'autre part, son coefficient de sédimentation mesuré à pH 7 est le même que celui déterminé en milieu acide, au pH du mélange initial.

La stabilité des hauts polymères échangés jusqu'à la même limite que ci-dessus est également observée lors du titrage à pH 7. Après plusieurs heures, il ne se produit pas de nouvelle consommation d' HOTMA et la solution reste claire. Ceci montre qu'il ne se forme pas de phosphate ou d'antimonate d'argent $AgSb(OH)_6$ insolubles dans ces conditions.

3) - Composés faiblement condensés.

Obtenus par ultracentrifugation préparative, ces composés ne sont pas séparés de l'acide phosphorique non combiné des mélanges. Le titrage par l'argent est réalisé de la même manière que précédemment et les diagrammes $HO^-/Sb = f(Ag/Sb)$ tracés à pH 7 sont reproduits sur la figure 32.

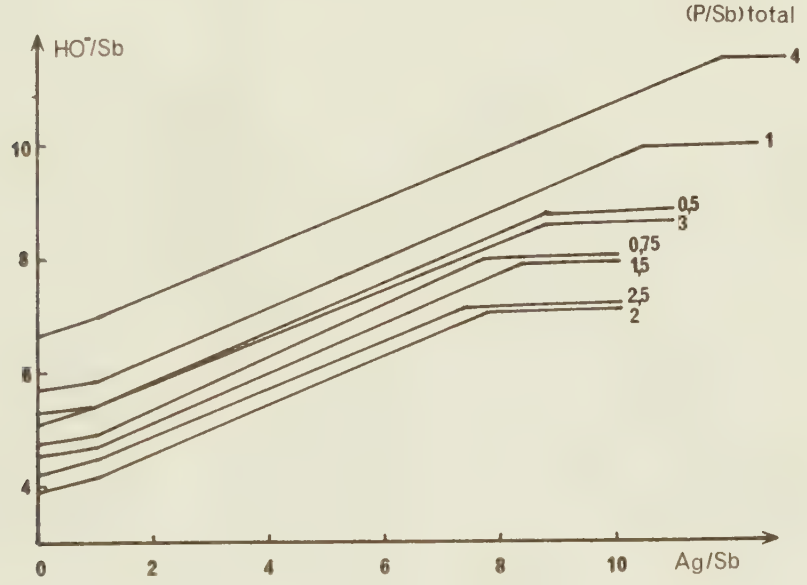


Fig.32 - Titrage à pH 7 par l'argent
des composés phosphatoantimoniques peu condensés.

On dose tout d'abord l'acidité titrable à pH 7 de l'acide phosphorique en excès et celle des composés étudiés. Ensuite, la fixation de l'argent sur ceux-ci provoque le titrage d'une faible quantité de protons mais qui augmente avec leur teneur en phosphate en raison de l'accroissement du nombre de protons combinés. Les phosphatoantimonates fixent un ion Ag^+ par mole de Sb, quelle que

soit leur composition, et précipitent dès le début du titrage par l'argent. L'acide phosphorique est ensuite insolubilisé sous forme Ag_3PO_4 jaune.

Au cours de la précipitation de Ag_3PO_4 , les acides phosphatoantimoniques sont dégradés dans des proportions qui dépendent de leur composition. En effet, les diagrammes de la figure 32 (dernière cassure) permettent de calculer une quantité d'acide phosphorique non combinée, c'est à dire précipitée sous forme Ag_3PO_4, supérieure à celle calculée en connaissant le rapport (P/Sb) combiné et les concentrations totales de phosphate et d'antimoine dans la phase légère. (La quantité de phosphate précipité par l'argent est encore augmentée si le titrage est effectué à pH 9.) L'écart observé atteste donc que l'argent et l'hydrolyse à pH 7 provoquent une décomposition des acides phosphatoantimoniques peu condensés. La connaissance de la composition , des proportions et des capacités totales vis à vis de l'argent de chaque famille d'acide phosphatoantimonique permet alors, au moyen de la donnée expérimentale représentée figure 26, de calculer la fraction dégradée de composé peu condensé. Celle-ci peut être aussi déterminée directement au moyen de la composition réelle des composés et de celle fournie par les diagrammes de la figure 23. Les résultats rassemblés dans le tableau VIII sont en bon accord :

TABLEAU VIII

(P/Sb) total	(P/Sb) combiné	% dégradé calculé	% dégradé expérimental
0,965	0,42	100	100
1,45	0,46	90	93
1,93	0,48	42	45
2,89	0,5	33	42
3,86	0,5	33	34

4) - Interprétation des résultats de l'échange.

On peut se poser le problème de savoir comment s'établit la coordination du phosphate dans les hauts polymères phosphatoantimoniques.

Le fait que des protons des hauts polymères soient immédiatement titrés à pH7 en l'absence d'argent sans dégradation du composé laisse prévoir qu'ils sont répartis à sa surface et appartiennent à des groupes phosphate qui seraient par conséquent dicoordonnés à l'antimoine par deux ponts P - O - Sb, les groupes phosphate internes se trouvant tricoordinés.

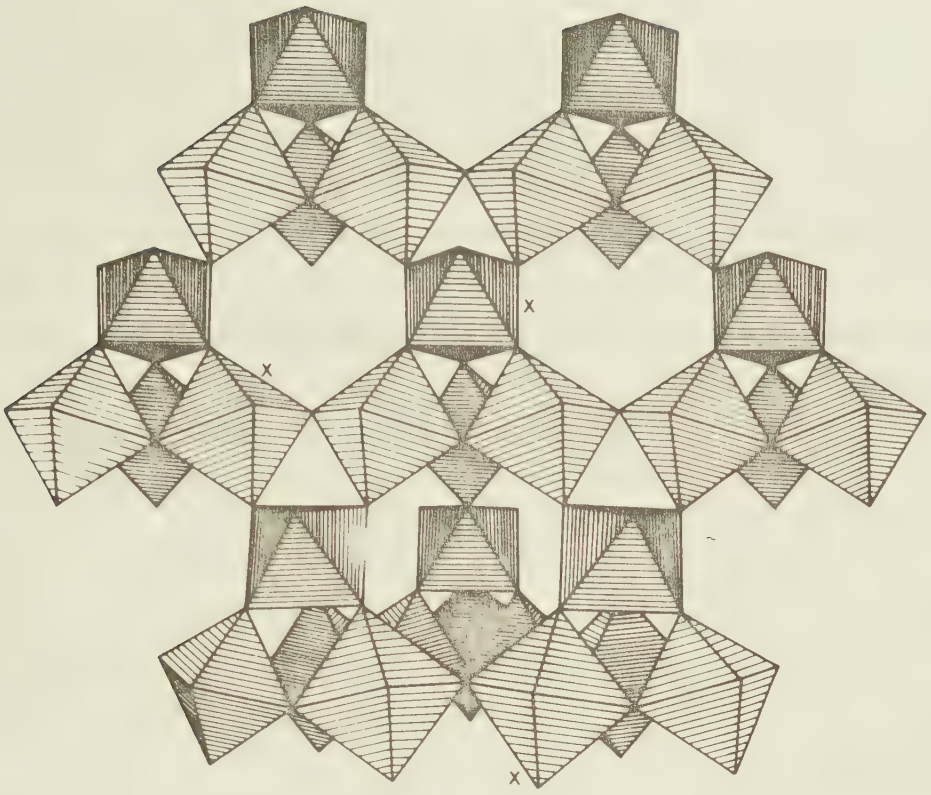


Schéma 1 - Structure pyrochlore de l'acide antimonique β

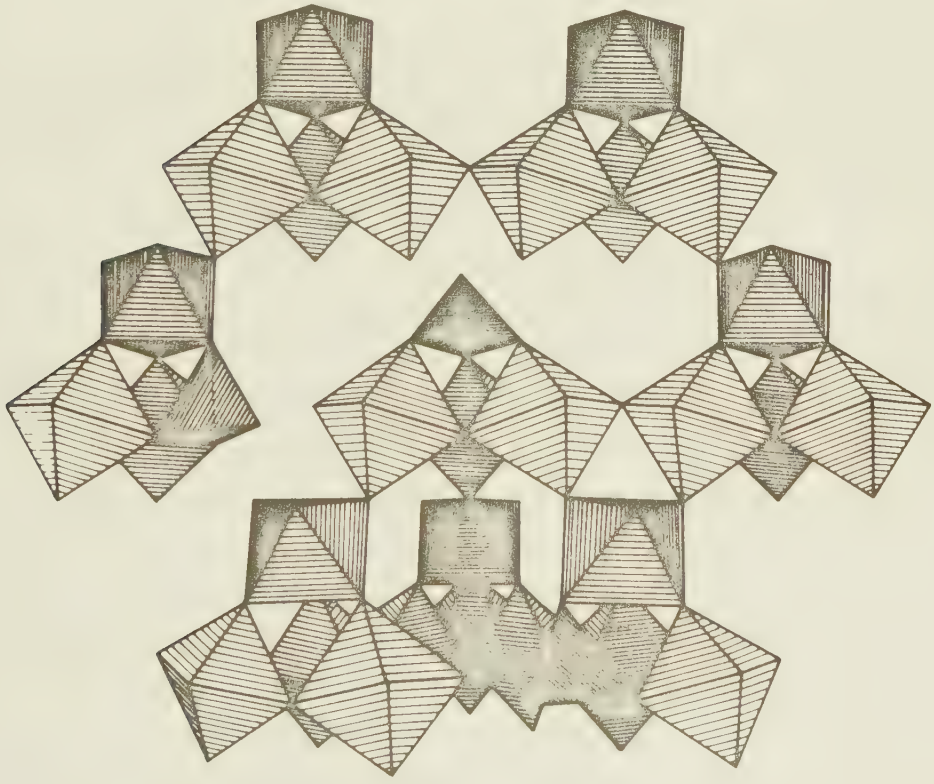


Schéma 2 - Composé phosphatoantimonique. (Les octaèdres SbO_6 marqués X dans le schéma 1 sont substitués par des tétraèdres phosphoriques).

Si l'on suppose la répartition du phosphate dans le haut polymère en proportions égales au sein du composé et en surface, les variations sensiblement linéaires du nombre de protons immédiatement titrés à pH 7 d'une part, échangés par l'argent d'autre part, en fonction du rapport (P/Sb) combiné (Fig. 29b) indiquent qu'un groupe phosphate externe (dicoordiné) permet le titrage d'un proton et qu'un groupe phosphate interne annihile l'échange de deux protons: par exemple, lorsque (P/Sb)combiné total = 0,5, 0,25 H/Sb sont immédiatement titrés à pH 7 et 0,5H/Sb s'échangent avec l'argent.

Les hauts polymères phosphatoantimoniques apparaissent alors globalement, par rapport à l'acide antimonique dont ils sont issus, comme des composés où des octaèdres antimoniés se trouvent substitués par des tétraèdres phosphoriques (Schémas 1 et 2). On voit alors que la substitution s'opère avec la désorganisation du réseau pyrochlore par la diminution du nombre de sites de polymérisation et la dislocation progressive de l'édifice, ce qui explique la diminution de la masse molaire et la quantité des hauts polymères à mesure que la teneur en phosphate combiné augmente.

III - Conclusion.

L'étude de la fixation de l'argent par les acides phosphatoantimoniques présente donc l'intérêt de vérifier leur composition lorsque la réaction est conduite en milieu acide. En milieu neutre, la comparaison des deux familles de composés selon leur degré de condensation rend compte des modes de fixation de l'argent par ces espèces : les hauts polymères sont le siège d'une réaction d'échange d'ions (remplacement d'un proton par un ion Ag^+) accompagnée ultérieurement d'une fixation secondaire qui insolubilise le composé sans le modifier. Par contre, les espèces peu condensées fixent l'argent pour former le sel correspondant insoluble. Il s'agit donc d'une réaction de précipitation sans échange proprement dit, qui provoque à la longue la dégradation du phosphatoantimonate. Le phénomène d'échange d'ions, caractéristique des hauts polymères, s'effectue selon un processus analogue dans les acides antimonique et phosphatoantimonique, mais la présence de phosphate désorganise et disloque progressivement le réseau cristallin de ce dernier, d'où la baisse de sa capacité d'échange.

CHAPITRE IV

ETUDE D'UN PHOSPHATOANTIMONATE NON CONDENSÉ FORMÉ EN MILIEU NEUTRE OU PEU ACIDE.

L'acidification de l'hexahydroxoantimonate de tétraméthylammonium en présence de phosphate provoque la formation de différents types de phosphatoantimonates solubles dont la constitution et les propriétés dépendent de l'acidité et de la composition de la solution: de pH 8 ou 9 environ jusqu'en milieu neutre ou légèrement acide, on caractérise un complexe non condensé. Aux plus fortes acidités, la polymérisation du système entraîne l'existence d'espèces phosphatoantimoniques de condensation et de composition variable.

Cette étude concerne l'analyse des milieux faiblement acidifiés, où se forme un complexe phosphatoantimonique sans qu'interviennent de phénomènes de condensation.

I - GÉNÉRALITÉS.

L'étude est conduite sur des mélanges d'antimonate et de phosphate de tétraméthylammonium ($Sb(OH)_6TMA + PO_4H(TMA)_2$). La présence d'ions alcalins au cours de l'évolution des solutions a été évitée car ceux-ci, et en particulier le potassium, exercent une action spécifique qui modifie le système et accroît considérablement l'inertie chimique et la condensation des composés formés (Voir Compléments).

Différentes séries de solutions où le rapport P/Sb est maintenu constant, ainsi que la concentration en antimonate ($|Sb| = 6,6\ 10^{-2}\ Ml^{-1}$) renferment des quantités croissantes d'acide chlorhydrique. On réalise ainsi le titrage de mélanges de composition variable qui permet de couvrir un large domaine d'acidité.

Le pH de chacune des solutions est mesuré en milieu Cl TMA $0,4Ml^{-1}$. Les valeurs expérimentales sont corrigées au moyen de la fonction de formation de Bjerrum (33) qui permet de ne tenir compte que de la proportion $\bar{x}$ = H/Sb des protons consommés au cours du titrage. Les variations du pH en fonction de $\bar{x}$ pour les différentes valeurs du rapport P/Sb sont représentées sur la figure33.

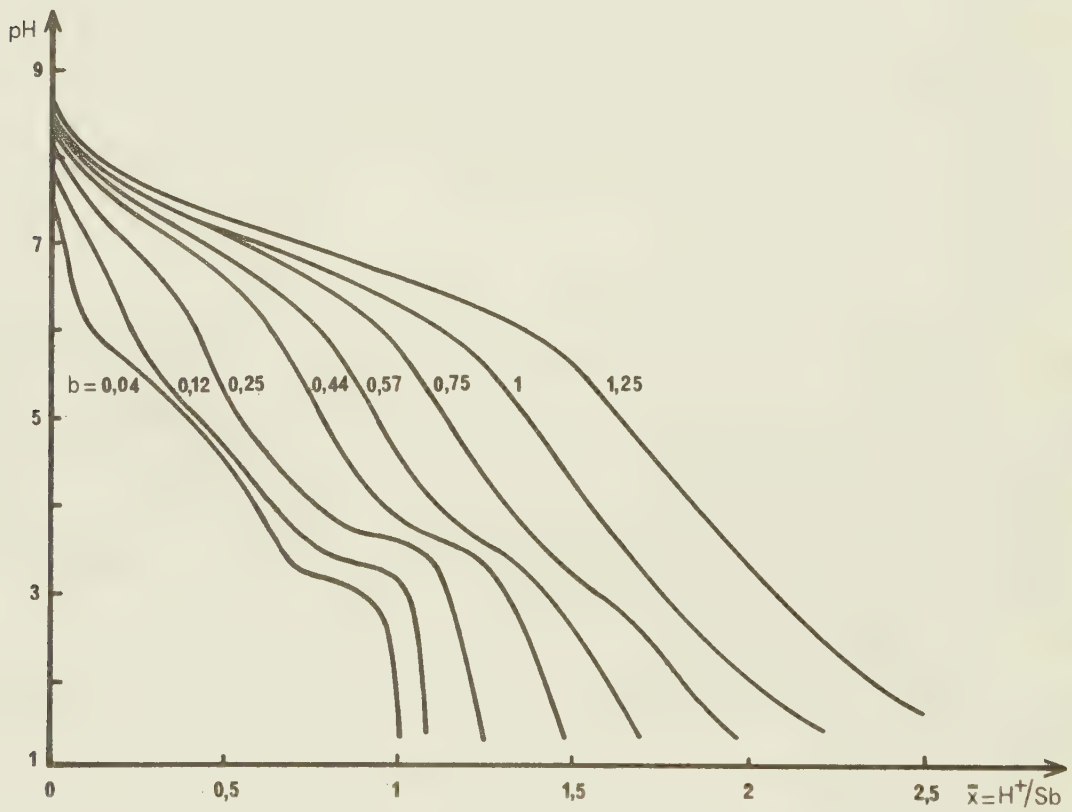


Fig.33 - Titrage à l'équilibre des mélanges $Sb(OH)_6TMA$ + b $PO_4H(TMA)_2$.

Lorsque la quantité de phosphate introduite en solution n'est pas trop importante (P/Sb $\leqslant$ 0,6 environ), les courbes de titrage présentent en milieu faiblement acide un point équivalent nettement marqué qui se déplace de pH 6,5 à 5 environ, avec le rapport P/Sb. Ce point équivalent marque la formation d'un complexe phosphatoantimonique non condensé dont la composition est indépendan-

te des proportions initiales des mélanges. En milieu plus acide, on assiste à la formation de polymères phosphatoantimoniques étudiés ultérieurement (Chapitre V). Au delà du rapport P/Sb = 0,6, l'excès de phosphate non combiné joue le rôle de tampon de pH et masque le point équivalent correspondant à la formation du complexe étudié.

Les mélanges faiblement acidifiés, c'est à dire dont le pH est supérieur ou égal à celui du premier point équivalent des courbes de titrage, atteignent rapidement l'équilibre, quelques heures après la préparation des mélanges. En milieu très acide, l'évolution est beaucoup plus lente et le pH des solutions est mesuré après deux ans environ d'évolution à température ordinaire (20° C)

L'analyse du système est essentiellement menée par potentiométrie. Des mesures d'ultracentrifugation analytique sont néanmoins utilisées pour la confirmation de certains résultats. L'étude du composé à l'état solide a permis de proposer une configuration de l'ion phosphatoantimonique formé dans le domaine d'acidité considéré.

II - ETUDE POTENTIOMÉTRIQUE.

1) - Mise en évidence d'un complexe phosphatoantimonique.

Par acidification des mélanges $Sb(OH)_6TMA + b\ PO_4H(TMA)_2$, un composé phosphatoantimonique est susceptible de se former selon la réaction générale :

$$p\ Sb(OH)_6^- + q\ PO_4H^{2-} + z\ H^+ \rightleftharpoons Q^{Y-}$$

Elle est caractérisée par un point équivalent sur les courbes de titrage potentiométrique à l'équilibre. La fraction de ces courbes comprise entre le domaine d'acidité considéré est représentée sur la figure 34.

Le point équivalent, repéré par son abcisse $\bar{x}_E$, se déplace avec la proportion de phosphate présent en solution jusqu'à b = 0,33 selon une droite de pente 2 passant par l'origine (Fig.35). Deux protons par groupe phosphate PO_4H^{2-} sont donc nécessaires et par conséquent z/q = 2, d'où :

$$p\ Sb(OH)_6^- + q\ PO_4H^{2-} + 2q\ H^+ \rightleftharpoons Q^{p-} \qquad (1)$$

Quand le rapport P/Sb est supérieur à 0,33 , la position du point équivalent ne peut plus être déterminée avec précision. Ce dernier se trouve englobé dans une zone d'équivalence très étalée qui correspond à l'effet tampon de l'excès de phosphate non combiné présent en solution,auquel s'ajoutent, dès pH 5 environ, des phénomènes de polymérisation.

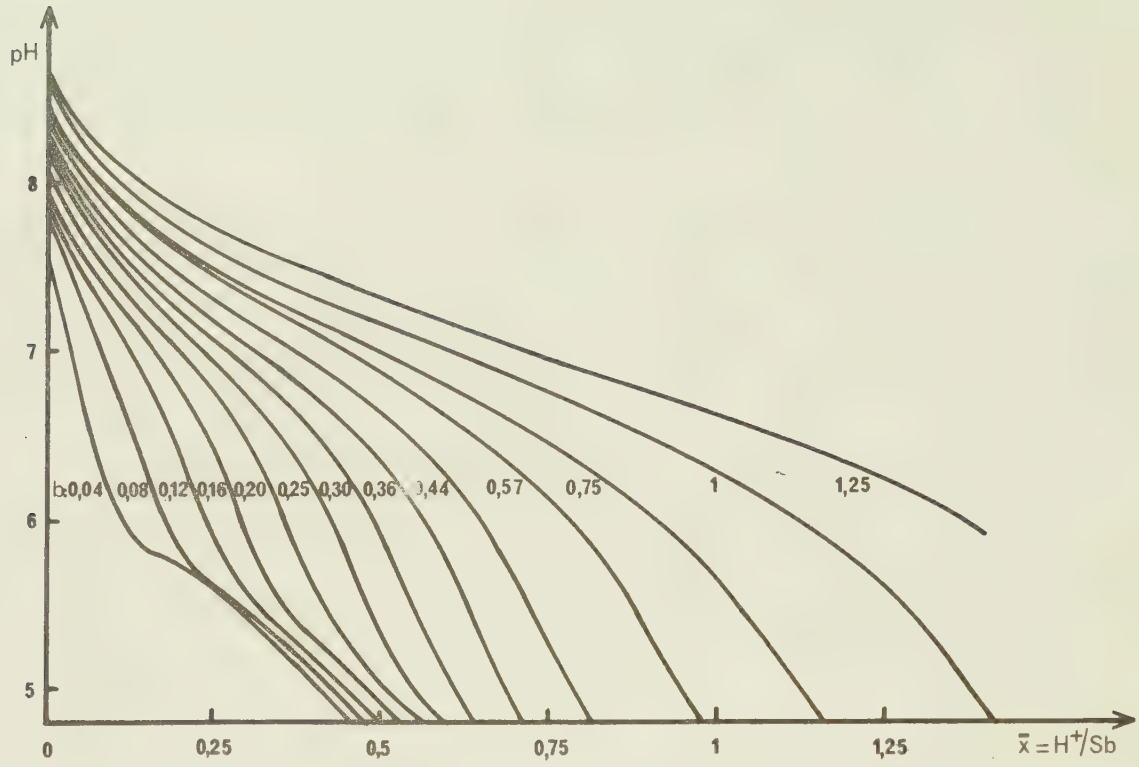
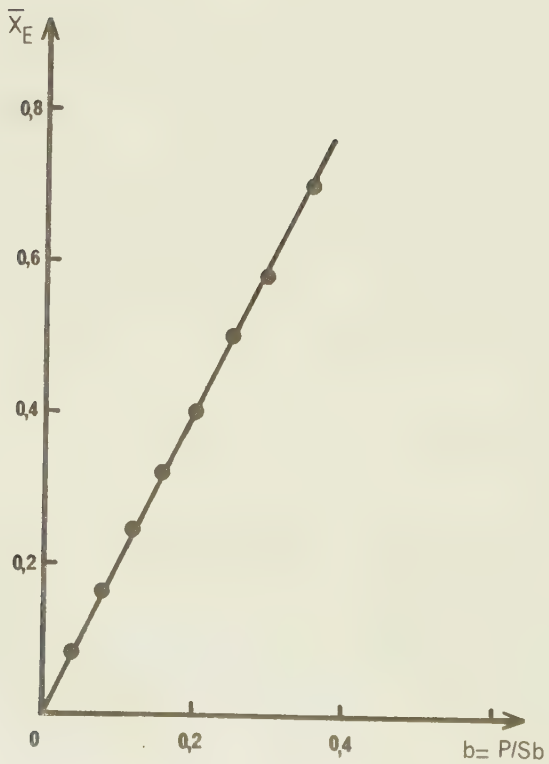


Fig.34 - Titrage à l'équilibre des mélanges $Sb(OH)_6TMA$ + b $PO_4H(TMA)_2$.



- Fig.35 -

2) - Détermination de la composition du complexe.

La constante de l'équilibre (1) s'écrit:

$$K = \frac{\left|Sb(OH)_6^-\right|^p \left|PO_4H^{2-}\right|^q \left|H^+\right|^{2q}}{\left|Q^{p-}\right|}$$

Pour un mélange de composition initiale $PO_4H(TMA)_2$ / $Sb(OH)_6TMA$ = b, HCl /$Sb(OH)_6TMA$ = x et de concentration totale en antimonate égale à C, on a:

$$(2) \quad C = \left|Sb(OH)_6^-\right| + p\left|Q^{p-}\right|$$

$$(3) \quad bC = \left|PO_4H^{2-}\right| + \left|PO_4H_2^-\right| + q\left|Q^{p-}\right|$$

$$(4) \quad xC = \left|PO_4H_2^-\right| + 2q\left|Q^{p-}\right|$$

Dans des conditions expérimentales appropriées, le rapport p/2q peut être déterminé par l'étude de la variation du pH des solutions en fonction de leur concentration en antimonate. Une simplification du système consiste à analyser des mélanges renfermant une quantité de phosphate $PO_4H(TMA)_2$ et un rapport H^+ / PO_4H^{2-} fixes, avec des excès importants et variables d'antimonate. On tire alors des équations (2) (3) (4) ci-dessus (*):

$$\left|Sb(OH)_6^-\right| = C \; ; \quad \left|PO_4H^{2-}\right| = C(b - x/2) \; ; \quad \left|Q^{p-}\right| = xC/2q$$

et la constante d'équilibre du système devient:

$$K = C^p\left|H^+\right|^{2q}\left|C(b - x/2)\right|^q \; 2q/Cx = C^p\left|H^+\right|^{2q}(Cx)^{q-1}\,2q(b/x - 1/2)^q.$$

Dans les conditions choisies, les termes Cx et b/x sont constants. D'où:

$$K' = C^p\left|H^+\right|^{2q} \quad \text{soit} \quad pH = p/2q \log C + K'' \qquad (5).$$

(*) Compte-tenu de la constante d'acidité du phosphate $k = \frac{\left|PO_4H^{2-}\right|\left|H^+\right|}{\left|PO_4H_2^-\right|}$ les équations (3) et (4) permettent d'écrire:

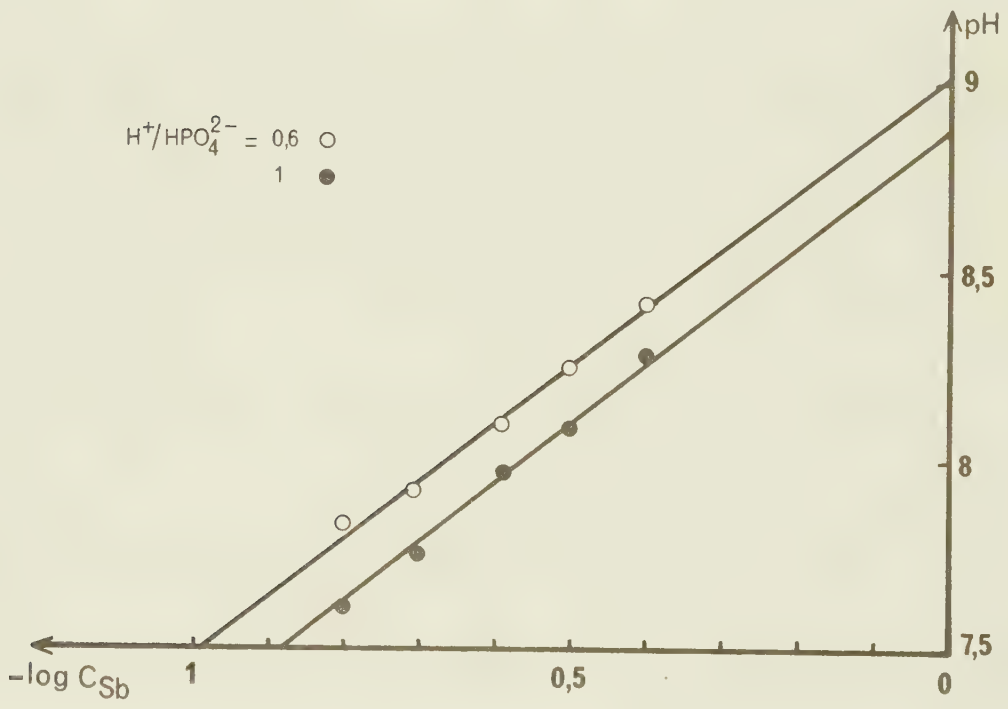
$\left|PO_4H^{2-}\right| = \frac{C(2b - x)}{2 + |H^+|/k} = \frac{bC - q\left|Q^{p-}\right|}{1 + |H^+|/k}$, dans lesquelles le terme $|H^+|/k$ très faible, peut-être négligé devant 1.

. Conditions expérimentales - Résultats.

Les solutions renferment la même quantité d'acide phosphorique ($C = 10^{-2} Ml^{-1}$) de degré de neutralisation constant: le rapport $(H^+)/(PO_4H^{2-})$ est fixé à 1 ou 0,6 selon les séries de mélanges (b/x = 1 ou 1,66). Des excès variables de $Sb(OH)_6TMA$ sont introduits de manière à faire varier le rapport $(Sb(OH)_6)/(PO_4H^{2-})$ de 16 à 40. Dans toutes les solutions, la force ionique du milieu est maintenue sensiblement constante égale à 0,5 Ml^{-1}, par du ClTMA.

Le pH des mélanges varie en fonction de log C (concentration totale en antimonate) selon une droite de pente p/2q égale à 1,5 (Fig.36). Il vient donc p = 3q, et la formation du complexe s'écrit:

$$3q\ Sb(OH)_6^- + q\ PO_4H^{2-} + 2q\ H^+ \rightleftharpoons Q^{3q-} \qquad (6)$$



- Fig.36 -

3) - Etude de la condensation du complexe. Influence de la dilution sur les courbes de titrage.

L'étude du déplacement des courbes de titrage potentiométrique des mélanges ($Sb(OH)_6TMA + PO_4H(TMA)_2$) avec la dilution totale permet de déterminer la condensation du complexe phosphatoantimonique, c'est à dire la valeur du coefficient q.

L'intégrale de 0 à x du terme pH.dx représente la surface sous la courbe de titrage comprise entre les points 0 et x, appelée surface potentiométrique S (34). La variation de cette surface avec la dilution du mélange est reliée au nombre total de particules présentes dans la solution en un point quelconque $\bar{x}$ du titrage par:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \log C}\right)_{\bar{x}} = N_o - N$$

C représente la concentration de l'antimonate. N_o et N désignent les nombres de particules en solution aux points x = 0 et $\bar{x}$ du titrage.

Les courbes de titrage à l'équilibre, du mélange $Sb(OH)_6TMA+0,16PO_4H(TMA)_2$ à différentes concentrations en antimonate sont représentées sur la figure 37.

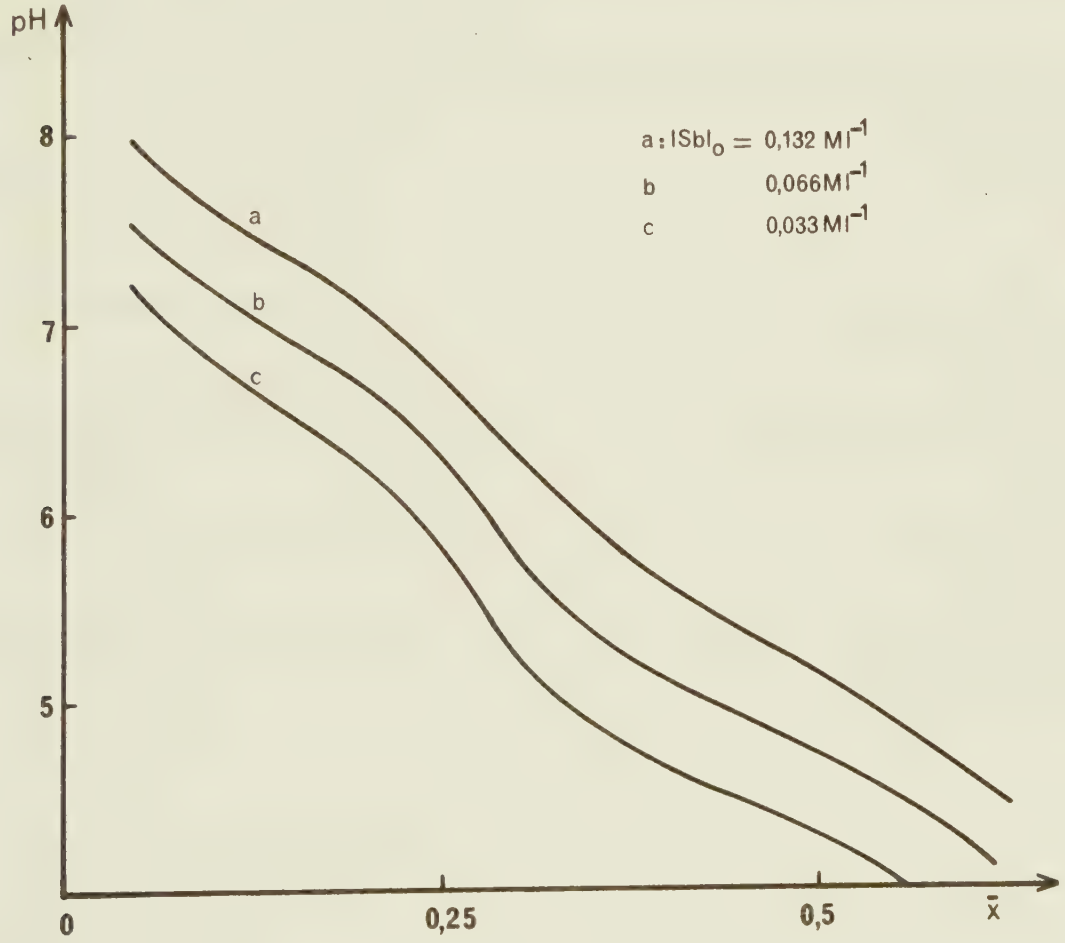


Fig.37 - Influence de la dilution sur les courbes de titrage du mélange $Sb(OH)_6$ + 0,16 $PO_4H(TMA)_2$.

Elles sont sensiblement équidistantes et présentent un point équivalent nettement marqué, indices d'une réaction unique (34) qui ne forme donc qu'un seul com-

posé. Le parallélisme des courbes aux différentes dilutions permet d'écrire:

$$\Delta S = \Delta pH.x \qquad \text{soit} \quad \frac{\partial pH}{\partial \log C} = \frac{No - N}{x}$$

La valeur moyenne mesurée du terme $\frac{\partial pH}{\partial \log C}$ est 1,52. D'autre part, les coefficients stoechiométriques de la réaction (6) sont tels que :

$$\frac{No - N}{x} = \frac{(3q + q) - 1}{2q} = 1,5. \text{ Il vient } q = 1.$$

Le complexe n'est donc pas condensé et se forme selon la réaction :

$$3\ Sb(OH)_6^- + PO_4H^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Q^{3-} \qquad (7).$$

4) - Constante d'équilibre du complexe.

Les quantités de chacune des espèces en solutions au cours du titrage des mélanges sont à présent données par les relations :

$$\left|Sb(OH)_6^-\right| = C - 3\left|Q^{3-}\right| \ ; \ \left|PO_4H_2^-\right| = Cx - 2\left|Q^{3-}\right| ; \ \left|Q^{3-}\right| = C\,\frac{x(1 + k/|H^+|) - b}{2(1 + k/|H^+|) - 1}$$

Le calcul de ces termes, effectué à partir des courbes de titrage (Fig.5) permet la détermination du pK de l'équilibre étudié:

$$pK = -3\log\left|Sb(OH)_6^-\right| - \log\left|PO_4H_2^-\right| + pH + \log\left|Q^{3-}\right| - \log k$$

(avec $k = 10^{-6,6}$ dans les conditions expérimentales.)

Le tableau IX rassemble les résultats obtenus pour le mélange b = 0,16 où la concentration de l'antimoine est $6,6.10^{-2}$ Ml^{-1} .

TABLEAU IX

x	pH	$1+\frac{K}{(H^+)}$	$\frac{\left\|Q^{3-}\right\|}{C}$	$\frac{\left\|PO_4H_2^-\right\|}{C}$	$\frac{\left\|Sb(OH)_6^-\right\|}{C}$	pK
0,05	7,43	7,76	0,016	0,018	0,952	17,58
0,10	7,16	4,63	0,037	0,026	0,889	17,60
0,15	6,90	3,00	0,058	0,034	0,826	17,52
0,20	6,65	2,12	0,081	0,038	0,757	17,48
0,25	6,30	1,50	0,107	0,036	0,679	17,42
0,30	5,76	1,14	0,142	0,016	0,574	17,57

La valeur moyenne de la constante d'équilibre est alors $K = 10^{-17,53}$.

Un résultat analogue peut être obtenu à partir des variations du pH avec la concentration en antimonate (Fig.36). L'extrapolation des droites à log c = 0 fournit une valeur $(pH)_0$ qui représente le terme constant K"de la relation (5).

$$K'' = 1/2 \log(b/x - 1/2) + 1/2 \log 2 - 1/2 \log K$$

On obtient $K = 10^{-18}$, valeur en bon accord avec celle déterminée par l'analyse des courbes de titrage.

III - DÉTERMINATIONS ANNEXES.

1) - Ultracentrifugation analytique.

Le degré de condensation moyen apparent du composé peut être déterminé par ultracentrifugation en transition vers l'équilibre de sédimentation :

$$(\bar{n}_w)_{app} = \frac{M}{M_0} = (\frac{S}{D})_w \frac{R\,T}{10^3\ tg\delta}$$

(La condensation est supposée s'effectuer sans perte de masse.)

Le diagramme de centrifugation fournit (5) la valeur du terme $(\frac{S}{D})_w RT$. $tg\delta$ est la pente de la droite qui représente la variation de la masse volumique de la solution en fonction de sa concentration (moles par litre) d'élément monomère.

Le mélange $[Sb(OH)_6TMA + 0,33PO_4H(TMA)_2 + 0,6HCl]$ ($|Sb| = 6,4.10^{-2}Ml^{-1}$) est centrifugé en présence de Cl TMA 0,2 Ml^{-1}. Le terme de flottaison ($1 - \bar{V}\rho = \frac{10^3\ tg\delta}{M_0}$) évalué par picnométrie vaut 0,554. Il est calculé par rapport à la concentration de la solution en phosphate. (Pratiquement tout le phosphate présent dans le mélange est combiné. L'élément phosphatoantimonique (P/Sb = 1/3) dont on cherche la condensation a donc pour concentration, ramenée à celle de l'élément monomère de masse M_0 , celle du phosphate introduit.)

. Résultats - Interprétation.

Le degré de condensation calculé est très voisin de 1 ($(\bar{n}_w)_{app} = 0,92$). Le motif phosphatoantimonique est donc monocondensé, c'est à dire qu'il n'existe qu'une mole de phosphate par mole de complexe. Le même résultat est obtenu dans les mélanges de composition variable ($0,1 \leq P/Sb \leq 1,5$) dont le pH est sensiblement constant et voisin de 6. La masse molaire moyenne apparente du composé phosphatoantimonique ne dépend pas du rapport P/Sb introduit en solution ($(\bar{M}_w)_{app} \simeq 820$). Il s'agit donc bien dans tous les cas de la même espèce et

ces résultats confirment l'étude de l'influence de la dilution sur les courbes de titrage potentiométrique.

L'analyse par ultracentrifugation d'un mélange de composition ($Sb(OH)_6TMA + 0,33\ H_3PO_4$) très concentré en antimoine ($|Sb| = 0,34 Ml^{-1}$) indique que l'augmentation de la concentration ne modifie pas la masse moyenne apparente du composé phosphatoantimonique, donc ne provoque pas d'associations intermoléculaires, soit par élimination d'eau entre groupes OH voisins, soit par liaisons hydrogène.

2) - Composition chimique du complexe.

Bien que l'insolubilisation totale du complexe soit difficile à obtenir, l'addition de chlorure de potassium ($K^+/Sb = 1$ ou 2) ou de CsCl et d'alcool éthylique dans les mélanges concentrés en antimonate ($|Sb| \simeq 0,3 Ml^{-1}$) permet d'isoler par gravité une quantité suffisante du composé. Celui-ci est lavé à l'alcool, sèché puis analysé. Quelle que soit la composition initiale du mélange, le sel isolé renferme un rapport P/Sb de 0,33 et un rapport K ou Cs/Sb de 1.

3) - Réactivité chimique.

Le complexe formé en solution, très réactif, est réductible par les iodures en milieu acide (HCl 0,96N ; $KI.10^{-2}\ Ml^{-1}$, à 25°C) selon une loi de pseudo premier ordre par rapport à l'antimoine. La constante de vitesse de réduction ($k = 0,66\ mn^{-1}$) est comparable à celle de l'antimonate de TMA déterminée dans les mêmes conditions ($k = 0,81\ mn^{-1}$).

L'hydrolyse à pH 9 du phosphatoantimonate par HOTMA est également rapide. L'étude similaire du composé séché à température ordinaire par évaporation puis sur P_2O_5 sous pression réduite, montre que la vitesse d'hydrolyse au cours de la redissolution est très voisine de celle du même composé en solution(Fig.38). La déshydratation avant la remise en solution du complexe ne semble donc pas lui apporter de modifications et ne provoque pas , en particulier, de phénomène de condensation. Ces observations prolongent celles effectuées par ultracentrifugation dans un domaine de concentration qui ne peut être abordé par cette dernière technique.

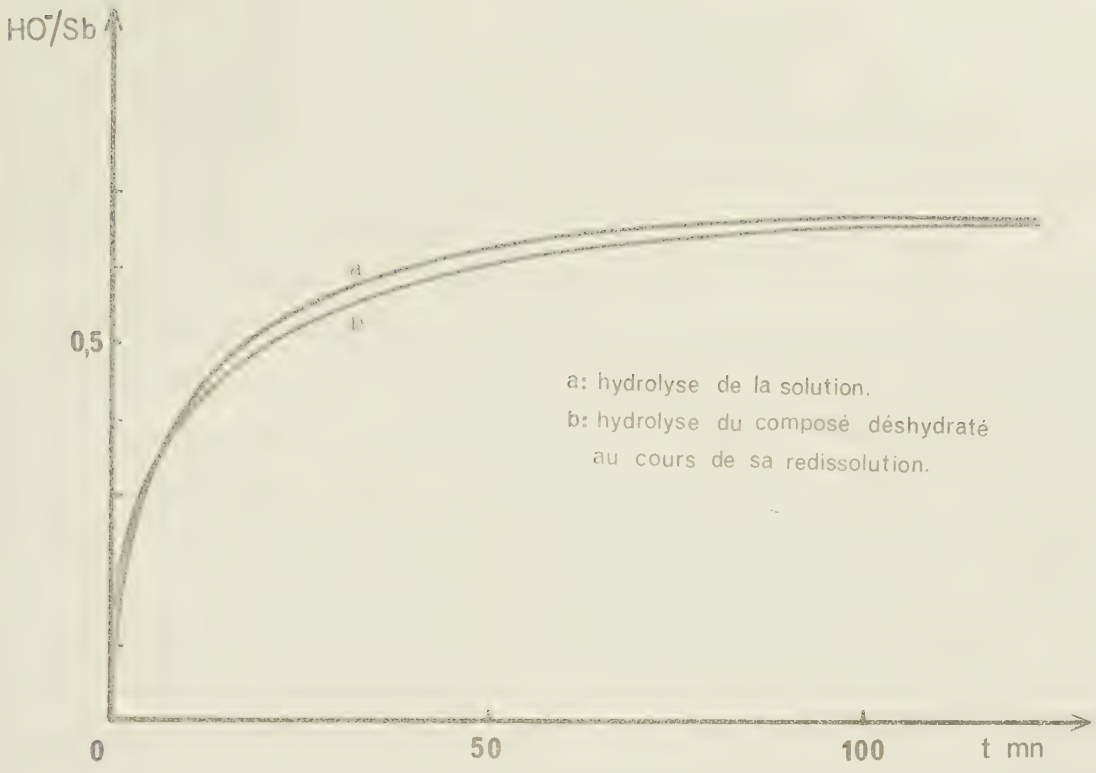


Fig.38 - Cinétiques d'hydrolyse à pH 9 du complexe formé dans le mélange $Sb(OH)_6TMA+1/3H_3PO_4$.

IV - CONSIDÉRATIONS STRUCTURALES.

1) - Obtention des composés à l'état solide.

Le phosphatoantimonate de TMA est préparé par évaporation à l'air d'un mélange ($Sb(OH)_6TMA$ + 1/3 H_3PO_4) concentré ($|Sb|$ = 0,3 à 0,4 Ml^{-1}). Le résidu est desséché sous pression réduite et sur P_2O_5 . Le solide, très hygroscopique, doit être conservé dans ces conditions.

Les sels de Li, Na, K, Cs sont obtenus par addition d'un excès de chlorure ou de nitrate alcalin dans le mélange ($Sb(OH)_6$ + 1/3 H_3PO_4). L'insolubilisation est provoquée au moyen d'éthanol (*).

(*) L'addition d'alcool est effectuée immédiatement après l'introduction du sel alcalin, ce qui évite l'évolution vers des formes phosphatoantimoniques condensées étudiées ultérieurement.

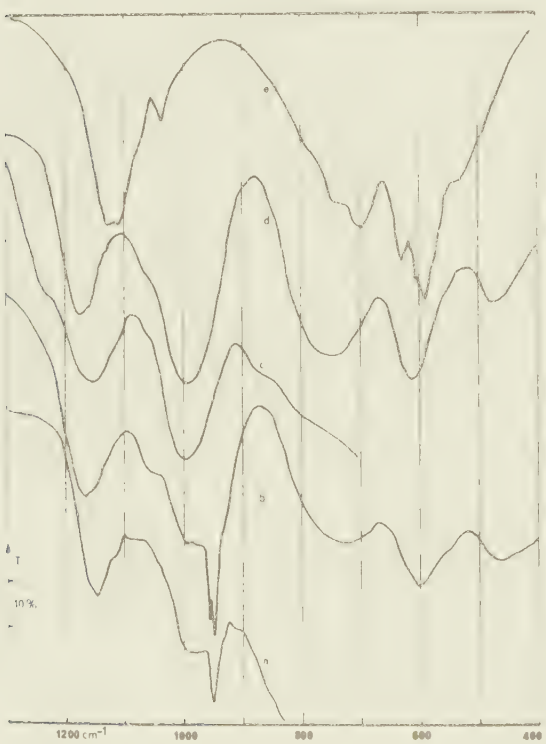
2) - Diffraction des rayons X.

Aucun des échantillons ne diffracte les rayons X. Tout au plus le spectre du sel de TMA présente de légers halos larges et diffus. La modification des conditions de préparation des composés (précipitation très lente, à froid; addition de divers solvants) n'a pas permis d'améliorer leur état de cristallisation. (Les spectres sont réalisés avec un générateur Philips PW 1008 équipé d'une chambre Debye Scherrer de 114mm de diamètre, en utilisant la raie K_α du cuivre.)

3) - Spectres infra-rouge.

Ils sont réalisés avec un spectrophotomètre Perkin Elmer modèle 457. Les échantillons sont analysés à l'état solide en pastilles de KBr ou en solution par réflexion totale atténuée (dispositif RIIC ATR 9).

Quelle que soit la nature des phosphatoantimonates (TMA, Li, Na, K, Cs) les spectres d'absorption infra-rouge des solides sont analogues. De plus, les spectres du sel de TMA solide ou en solution ne présentent pratiquement pas de différences (Fig.39, spectres a et b) (La limite d'exploration du spectre avec les solutions est de 800cm^{-1} environ.)



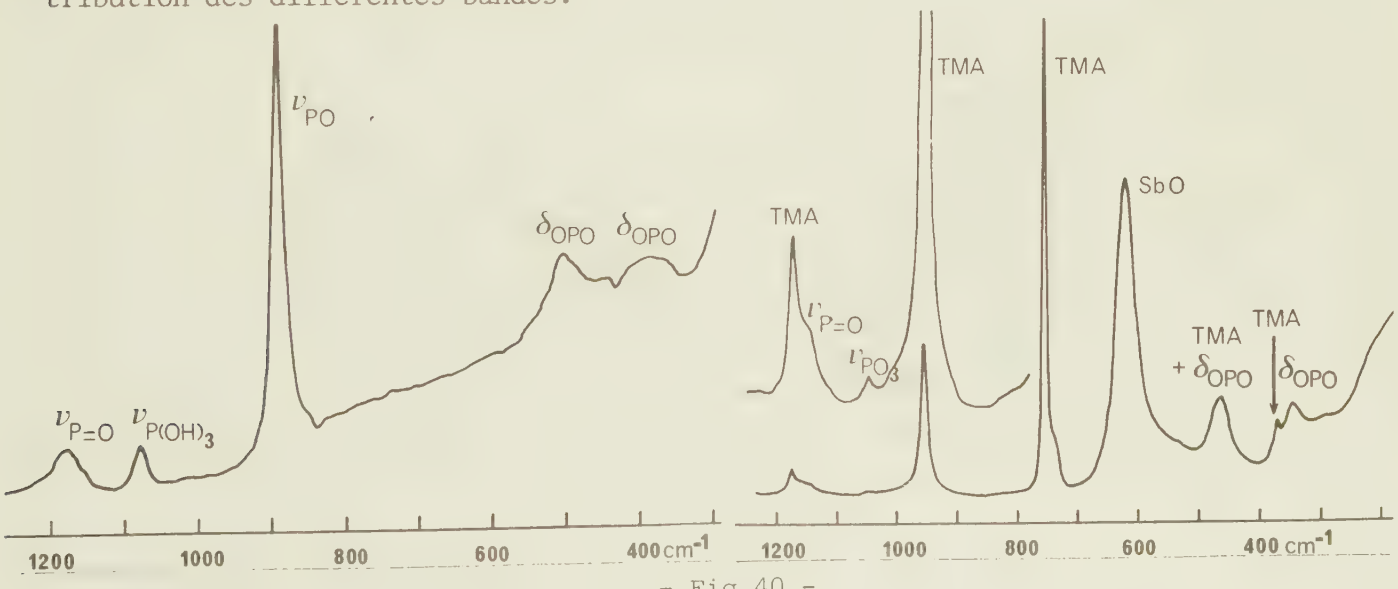
- Fig.39 -

Spectre (a): complexe $Sb(OH)_6TMA+1/3H_3PO_4$ en solution aqueuse.
(b): complexe à l'état solide (en pastille de KBr)
(c): H_3PO_4 en solution aqueuse
(d): sel de Na du complexe 1/3 (pastille KBr)
(e): $NaSb(OH)_6$ (pastille KBr)

La comparaison des spectres des phosphatoantimonates de TMA ou Na à ceux de la série PO_4^{3-} , PO_4H^{2-} , $PO_4H_2^-$, H_3PO_4 , fait ressortir l'analogie entre la configuration du groupe phosphate engagé dans le complexe et celle existant dans l'acide phosphorique (Fig.39 spectres b, c, d). On retrouve en effet, pour les deux composés, les mêmes bandes d'absorption caractéristiques (1160, 1055-1070, 1000cm^{-1}) correspondant respectivement aux vibrations $\nu_{P=O}$, ν_{PO_3} , ν_{PO} , (35)(36). D'autre part, le spectre du complexe ne possède pas de bandes qui puissent être attribuées aux liaisons P-OH. (Ces vibrations correspondent en général à des fréquences caractéristiques situées vers 2700 et 1400-1200 cm^{-1} dans les sels cristallisés, 2350 et 1850 cm^{-1} en solution (35)(36).)

L'indexation du spectre de $NaSb(OH)_6$ (37) permet d'attribuer l'absorption du complexe à 600cm^{-1} aux vibrations ν_{Sb-O} . Ces dernières contribuent ainsi que les vibrations γ_{OH} au massif situé vers 700-800 cm^{-1} dans le spectre du complexe. La bande d'absorption à 1130 cm^{-1} de $NaSb(OH)_6$ attribuée aux vibrations δ_{SbOH} (37) doit se trouver légèrement décalée et confondue, à 1160cm^{-1}, avec la bande $\nu_{P=O}$ du complexe. Le faible dédoublement de cette bande observé en solution (Fig.39, spectre a) pourrait être dû à la résolution de ses deux composantes ($\nu_{P=O}$ et δ_{SbOH}). Toutefois la superposition des absorptions n'a malheureusement pas été nettement mise en évidence : la deutération du complexe déplace les vibrations δ_{SbOD} dans la large zone d'absorption située vers 800cm^{-1} dont elles ne peuvent être distinguées.

L'analyse des spectres Raman du phosphatoantimonate et de l'hexahydroxoantimonate de TMA en solution, ainsi que de l'acide phosphorique (Fig. 40) apporte la confirmation des observations précédentes concernant l'analogie de configuration du phosphate dans le complexe et dans l'acide phosphorique, ainsi que l'attribution des différentes bandes.

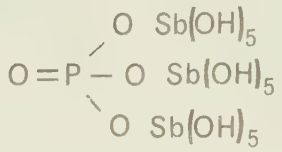


- Fig.40 -

Spectre Raman de H_3PO_4 en solution aqueuse (0,85 Ml^{-1}).

Sel de TMA du complexe P/Sb = 1/3 en solution aqueuse.

Ces observations permettent raisonnablement de penser que le tétraède PO_4 se trouve relié par trois sommets à trois octaèdres antimoniés, selon le schéma :



La configuration proposée est en accord avec l'équation chimique de formation du complexe, où trois protons sont nécessaires à son édification et se trouvent éliminés sous forme d'eau. Les résultats de l'hydrolyse à pH 9 du phosphatoantimonate de TMA (aussi bien sur la solution que sur le solide) confirment également l'hypothèse avancée, mais ne sont pas suffisants pour prévoir la possibilité de liaisons entre les octaèdres d'antimoine: des liaisons généralement faibles, résultent de l'élimination d'eau entre groupes OH adjacents et peuvent être détruites par l'action du solvant après rupture des ponts Sb-O-Sb.

4) - Thermogravimétrie.

L'analyse thermogravimétrique des phosphatoantimonates alcalins, effectuée au moyen d'une balance électronique à enregistrement continu B60 Ugine-Eyraud, indique que pour chacun d'eux, la perte d'eau est continue et s'effectue en deux parties comme pour les hexahydroxoantimonates correspondants (37) (4) : la déshydratation est d'abord rapide jusqu'à 150°C environ, puis plus lente et s'étend jusqu'à 450°C.

Les variations des masses de chacun des échantillons sont calculées par rapport au composé totalement déshydraté ($PO_4Sb_3O_{7,5}M_3$) et correspondent en moyenne à 5,5 moles d'eau par mole de complexe (Tableau X). Dans ce qui suit nous supposons qu'il s'agit "d'eau de constitution" uniquement.
(Les spectres infra-rouge des composés après chauffage sont assez mal définis, sauf dans le cas du césium. Ils sont tous amorphes aux rayons X: la température de chauffage correspond au domaine d'existence des phases amorphes des antimonates alcalins.)

TABLEAU X

M^+	Li	Na	K	Cs
$^{M}PO_4Sb_3O_{7,5}M_3$	601,1	649,2	679,5	978,9
$\Delta m(\%)$ à500°C	16,9	15,4	14,5	10,9
n_{H_2O}	5,6	5,5 ~	5,6	5,9

Le dénombrement des groupes OH susceptibles de s'éliminer sous forme d'eau permet alors de préciser l'agencement des octaèdres d'antimoine dans le composé. Si les octaèdres ne sont pas liés entre eux, on doit assister à l'élimination de 7,5 moles d'eau par mole de complexe. La perte de masse observée (5,5moles d'eau) implique la liaison des octaèdres d'antimoine par deux ponts Sb-O-Sb . La structure la plus probable, compatible avec l'ensemble des faits expérimentaux, est représentée sur le schéma 2. De plus, en admettant comme longueur 2Å pour la liaison Sb-O et 1,57Å pour la liaison P-O (valeurs les plus couramment admises) cette structure ne nécessite aucune distorsion des éléments constitutifs (tétraèdre PO_4 et octaèdres SbO_6). Une autre éventualité, que les faits expérimentaux ne peuvent discerner de la première, est représentée sur le schéma 3.

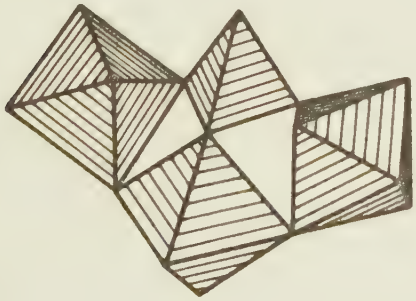


Schéma 2

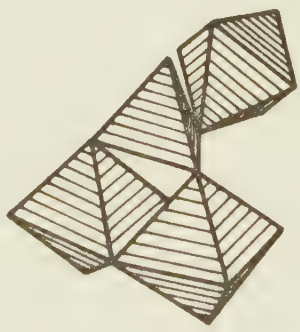


Schéma 3

Son existence reste cependant plus contestable car elle présente une symétrie inférieure à celle du schéma 2 et la formation de deux ponts Sb-O-Sb entre les mêmes atomes d'antimoine, le troisième restant 'libre", semble assez peu probable.

V - Conclusion.

La formation d'un composé phosphatoantimonique en milieu faiblement acide est marquée par un point équivalent sur les courbes de titrage potentiométrique à l'équilibre des mélanges d'antimonate et de phosphate de tétraméthylammonium. Il correspond à la réaction :

$$3\ Sb(OH)_6TMA + H_3PO_4 \longrightarrow PO_4Sb_3(OH)_{11}O_2(TMA)_3 + 5H_2O$$

Le complexe ne se forme pas en présence de cations alcalins tels que K^+, mais en présence de TMA. Il est stable ($K = 10^{-17,54}$), très réactif, mais n'a pu être isolé sous une forme cristallisée décelable aux rayons X. Cependant, l'étude de sa configuration permet de suggérer la coordination du tétraèdre PO_4 à trois octaèdres $Sb(OH)_6$ reliés entre eux par deux ponts Sb-O-Sb formés par condensation de groupes OH voisins. En raison de son faible nombre de centres, le phosphatoantimonate peut être considéré comme un complexe de chélation qui, dans ses conditions de formation, n'existe que sous forme monomère jusqu'aux concentrations élevées.

CHAPITRE V

POLYMÉRISATION ET PROPRIÉTÉS DES PHOSPHATOANTIMONATES EN FONCTION DE L'ACIDITÉ DE LA SOLUTION (pH < 5).

L'acidification de l'hexahydroxoantimonate de tétraméthylammonium en présence de phosphate forme à pH neutre un complexe non condensé de composition P/Sb= 1/3. Son existence se manifeste par un point équivalent sur les courbes de titrage potentiométrique à l'équilibre des mélanges ($Sb(OH)_6TMA + PO_4H(TMA)_2$). Le prolongement des courbes de titrage vers les milieux plus acides fait apparaître des accidents qui laissent prévoir des phénomènes de condensation et la formation de différentes espèces. L'étude du système est alors conduite de manière à analyser séparément l'influence de l'acidité et de la teneur des solutions en phosphate sur les propriétés des hauts polymères, dont la comparaison à ceux formés lors de la stabilisation de l'acide antimonique par l'acide phosphorique permet d'établir le lien entre les deux systèmes.

I - INFLUENCE DE L'ACIDITÉ SUR LA NATURE DU SYSTÈME.

A - ETUDE DES COURBES DE TITRAGE POTENTIOMETRIQUE.

Les courbes de titrage à l'équilibre de séries de mélanges ($Sb(OH)_6 + PO_4H(TMA)_2$) par l'acide chlorhydrique sont présentées dans le chapitre précédent La fraction de ces courbes comprise dans le domaine de pH inférieur à 5 est reproduite sur la figure 41. Contrairement aux mélanges peu acides renfermant le complexe non condensé étudié au chapitre précédent, les mélanges actuels n'atteignent leur équilibre que très lentement. Les valeurs de pH ont été obtenues

après environ deux ans d'évolution des mélanges à température ordinaire et corrigées au moyen de la fonction de formation.

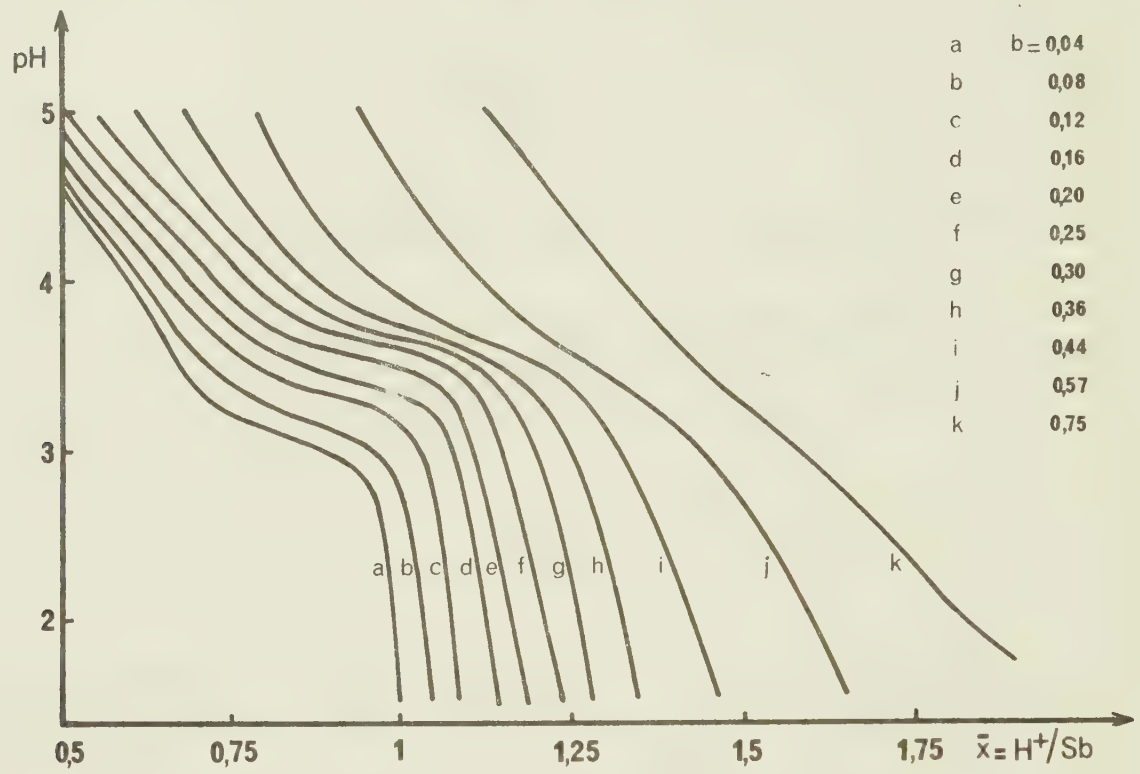


Fig. 41 - Titrage à l'équilibre des mélanges $Sb(OH)_6TMA$ + b $PO_4H(TMA)_2$.

Aux faibles rapports P/Sb, les courbes de titrage sont caractérisées par un palier de pH situé entre pH 4 et 3; la forme relativement plate de ce palier est l'indice d'une condensation importante qui sera confirmée par ultracentrifugation. Au delà, (pH < 3), les courbes très verticales indiquent que les protons ne se combinent pratiquement plus, bien que le système continue de se polymériser (Voir paragraphe B). Cette portion des courbes constitue une zone d'équivalence dont la position varie avec la teneur en phosphate selon une loi simple: la quantité de protons introduits dans les différents mélanges de pH fixe, voisin de 2,5, est telle que la composition des solutions est équivalente à:

$$Sb(OH)_6TMA + 0{,}95\ H^+ + b\ PO_4H_2TMA.$$

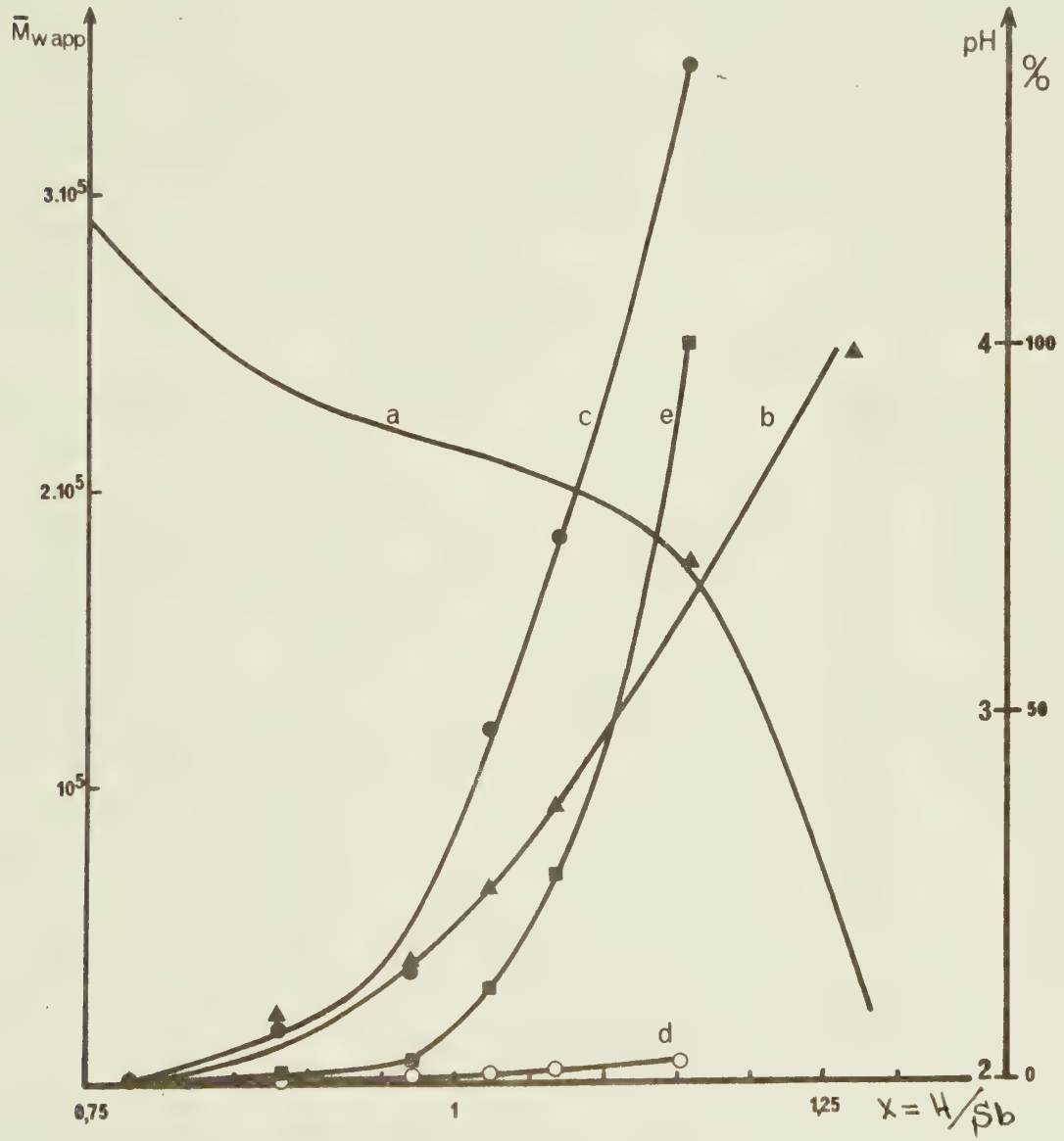
Tout se passe comme si l'on rajoutait dans les mélanges $(Sb(OH)_6TMA + 0{,}95\ H^+)$ des quantités variables de PO_4H_2TMA sans entraîner de variation du pH des solutions, bien que se forment des composés phosphatoantimoniques.

Ces particularités des courbes ne se discernent plus lors du titrage de mélanges dont le rapport P/Sb est supérieur à 0,6 environ: l'excès de phosphate non combiné exerce le rôle de tampon et atténue les variations du pH avec le facteur $\bar{x} = H/Sb$.

B - INFLUENCE DE L'ACIDITE SUR LA POLYMERISATION.

La signification du palier de pH des courbes de titrage de la figure 41 peut être précisée en étudiant par ultracentrifugation la condensation des composés formés dans les mélanges de rapport (P/Sb) constant égal à 0,33.

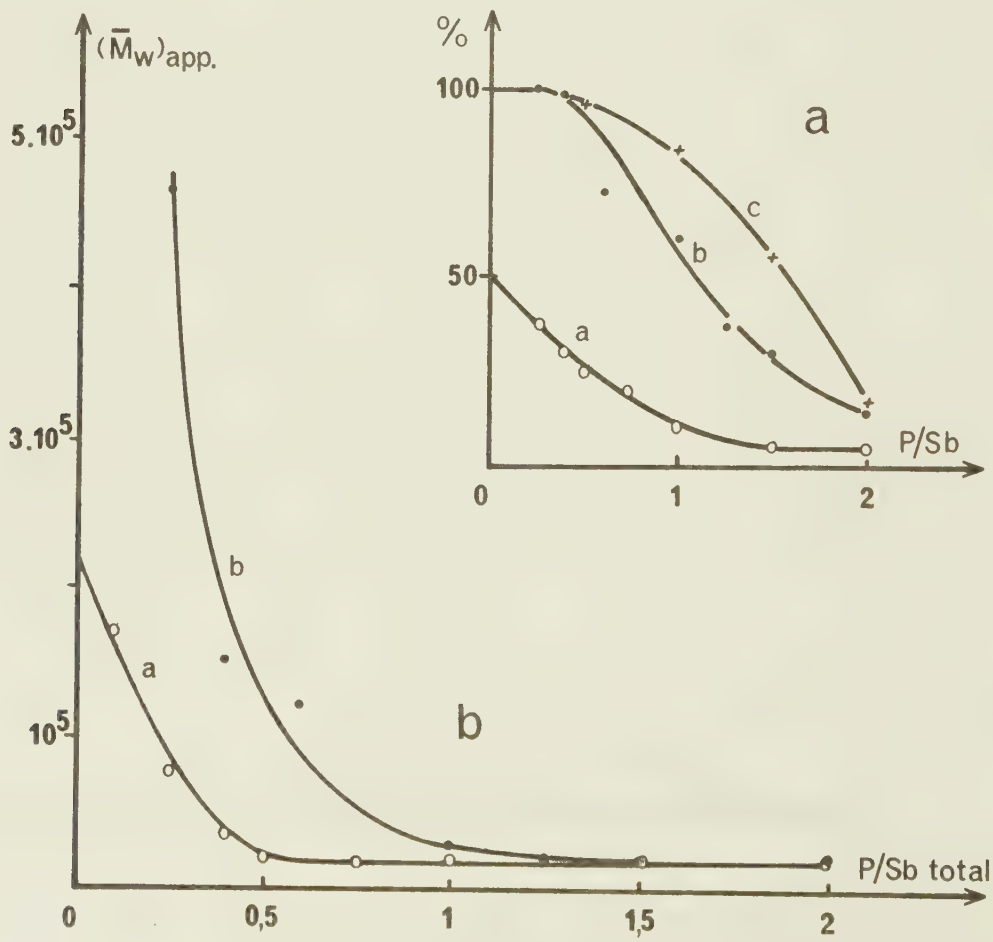
Dès l'amorce du palier, la masse molaire moyenne apparente du mélange croît brutalement en raison de l'apparition d'un polymère dont la proportion et la masse moyenne augmentent rapidement avec l'acidité ajoutée (Fig. 42).



- Fig.42 - Mélanges $Sb(OH)_6TMA + 0,33PO_4H(TMA)_2 + x\ HNO_3$.
Courbe (a) : pH = f($\bar{x}$); courbe (b): % de hauts polymères.
Courbe (c) : $(\bar{M}_w)_{app}$ des hauts polymères; courbe (d): $(\bar{M}_w)_{app}$ des composés peu condensés; courbe (e): $(\bar{M}_w)_{app}$ du mélange global.

A l'extrémité du palier, ce polymère représente pratiquement tout l'antimoine introduit tant que le rapport (P/Sb) total de la solution n'est pas trop élevé (la limite se situe vers P/Sb = 0,33). La partie très verticale qui prolonge le palier peut alors être assimilée à une "zone d'équivalence" en ce qui concerne la formation des hauts polymères; leur masse continue toutefois de croître quand le pH diminue.

Lorsque le rapport (P/Sb) total est supérieur à 0,33, le palier de pH se rétrécit de plus en plus et disparaît vers P/Sb = 0,6. Corrélativement, la masse molaire et la quantité des hauts polymères diminuent. Ceci se manifeste par l'évolution des deux paramètres avec la teneur en phosphate de mélanges dont le pH est fixe (pH = 4 et 3), et qui constituent des coupes horizontales de part et d'autre du palier: quelle que soit l'acidité, l'addition de phosphate à pH constant entraîne la diminution rapide des hauts polymères et de leurs masses moyennes apparentes (Fig. 43 a et 43 b).

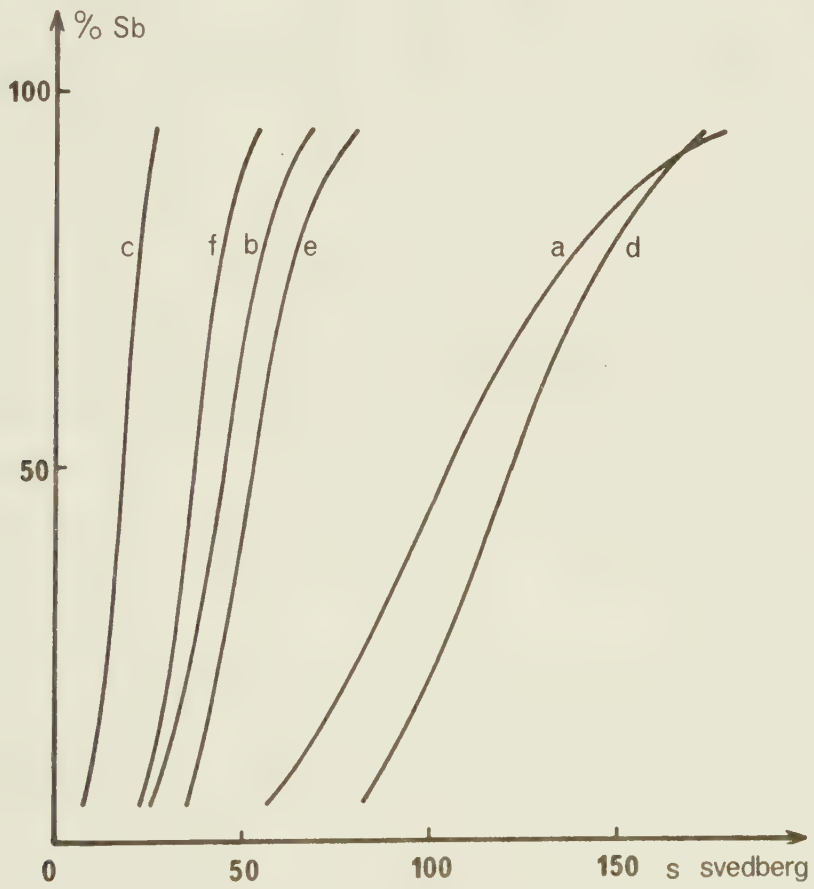


- Fig. 43 -

Mélanges $Sb(OH)_6TMA$ + b $PO_4H(TMA)_2$ + x HCl à pH 4 (courbe a), à pH 3 (courbe b). Mélanges $(HSbO_3)_\alpha$, H_3PO_4 à pH 1,5 (courbe c).

Aux faibles teneurs en phosphate, la diminution du pH s'accompagne de l'augmentation très forte de leur condensation, mais lorsque (P/Sb) total est supérieur ou égal à 1, les composés hautement polymérisés formés à pH 4 et 3 possèdent la même masse: $(\bar{M}_w)_{app} \simeq 2.10^4$. Il en est de même des composés peu condensés : $(\bar{M}_w)_{app} \simeq 1,5.10^3$. Toutes les espèces phosphatoantimoniques formées dans les mélanges correspondants à pH 4 et 3 possèdent alors la même composition chimique (Voir paragraphe C) et l'acidité n'intervient donc ici qu'en modifiant les proportions de chaque famille d'espèces.

La comparaison des solutions ($Sb(OH)_6TMA + PO_4H(TMA)_2$) à pH 3 et des mélanges ($(HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4$) correspondants où le pH varie de 2 à 1,5 permet d'établir le lien entre ces deux systèmes. Lorsque le rapport (P/Sb) total est inférieur à 0,33, les deux séries de mélanges renferment une seule famille d'espèces hautement polymérisées. Bien que les protons ajoutés dans les mélanges ($Sb(OH)_6TMA + PO_4H(TMA)_2$) ne soient pratiquement plus fixés, la masse molaire moyenne apparente croît à mesure que le pH diminue, comme en témoignent les courbes de distribution des coefficients de sédimentation (Fig.44).



- Fig.44 -

Répartition des coefficients de sédimentation des hauts polymères formés dans les mélanges $Sb(OH)_6TMA + PO_4H(TMA)_2$ à pH 3 ((P/Sb) total = 0,1 (a); 0,25 (b); 0,5 (c)) et $(HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4$ ((P/Sb) total = 0,25 (d); 0,4 (e); 0,6(f)).

Au delà du rapport (P/Sb) total = 0,33, des composés peu condensés apparaissent dans les deux systèmes et à terme, (P/Sb supérieur à 2), ils se confondent et ne renferment pratiquement plus qu'un phosphatoantimonate faiblement condensé ($(\bar{n}_w)_{app}$ de l'ordre de 5 à 6 par rapport à l'antimoine).

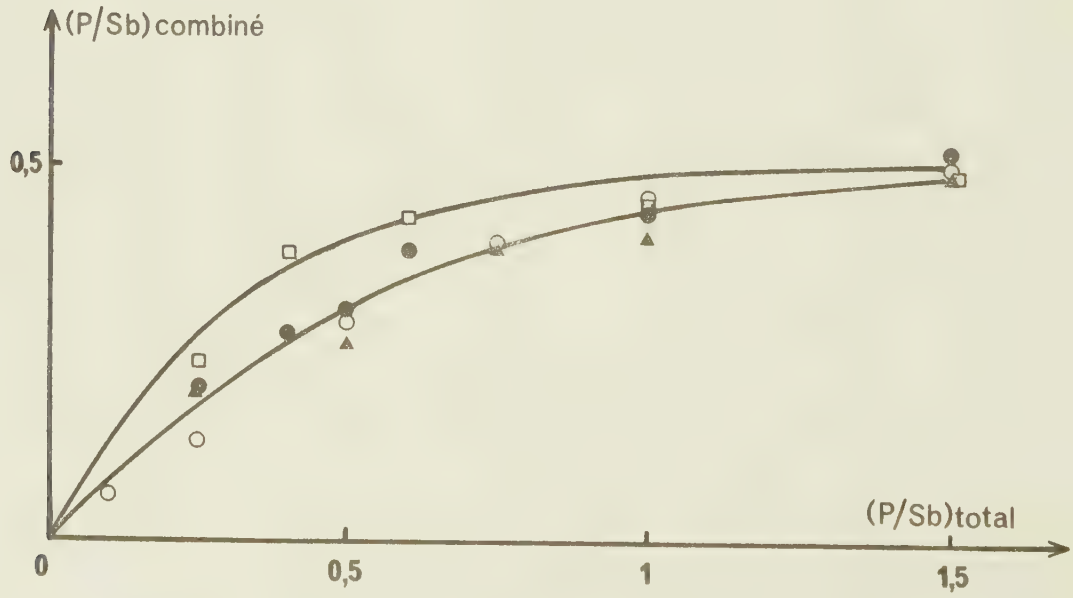
Les déterminations de masse molaire sont effectuées par ultracentrifugation analytique selon les techniques de transition vers l'équilibre de sédimentation ou de vitesse de sédimentation. Les expériences sont toujours réalisées en présence de TMACl 0,2Ml^{-1}.

C - INFLUENCE DE L'ACIDITE SUR LA COMPOSITION DES PHOSPHATOANTIMONATES.

Les rapports (P/Sb) et (H/Sb) combinés sont déterminés dans les espèces formées à pH constant, le long de coupes horizontales du diagramme de la figure33.

1) - Rapport (P/Sb) combiné.

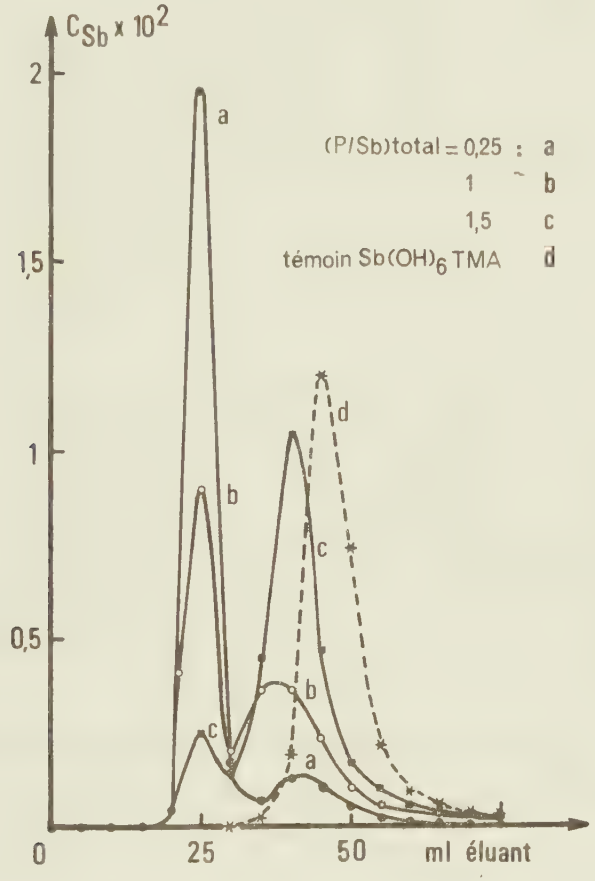
La composition de l'ensemble des phosphatoantimonates formés à pH voisin de 3 est déterminée par dosage du phosphate présent en solution après l'insolubilisation totale des composés antimoniés par le césium en milieu eau-éthanol à 25%. Le rapport (P/Sb) combiné global augmente avec la teneur initiale en phosphate des mélanges et tend vers la limite 0,5 (Fig. 45).



- Fig. 45 -

Composition des phosphatoantimonates formés dans les mélanges $Sb(OH)_6TMA$ + b $PO_4H(TMA)_2$ + x HCl à pH 4 (□) et pH 3 (●). Composition des hauts polymères formés à pH 2,5 (▲) et dans les mélanges $(HSbO_3)_\alpha$, H_3PO_4 (○).

Les hauts polymères présents dans ces mélanges sont isolés par chromatographie sur colonne de Bio-Gel P2 (Gel de polyacrylamide Bio-Rad) selon une technique analogue à celle utilisée pour le fractionnement des mélanges $[(HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4]$. Les composés recueillis dans les fractions correspondant au premier pic des courbes d'élution (Fig. 46) renferment le même rapport (P/Sb) combiné que le mélange global (Fig. 45).



- Fig.46 -

Fractionnement des mélanges $Sb(OH)_6TMA + PO_4H(TMA)_2$ + HCl de pH voisin de 3.

Le degré de condensation des espèces formées à pH 3 n'intervient donc pas sur leur composition qui est identique à celle des espèces formées en milieu beaucoup plus acide , dans les mélanges $[(HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4]$.

Les phosphatoantimonates présents dans les mélanges de pH voisin de 4 sont insolubilisés de même que ci-dessus, par le césium en milieu eau-éthanol à 25%. Leur composition est représentée sur la figure 45. Les résultats sont indépendants de l'excès de césium et du temps de contact avant la centrifugation du précipité. Il ne semble donc pas y avoir de dégradation des espèces insolubilisées.

D'autre part, en l'absence de phosphate, l'antimonate demeure soluble dans les conditions choisies; au cours de la séparation du précipité, l'élimination de la totalité de l'antimoine permet de penser qu'à pH 4, ce dernier n'existe dans les mélanges que sous forme phosphatoantimonique (*), de même qu'en milieu plus acide.

Ainsi, à toute acidité égale ou supérieure à 10^{-4}, la teneur en phosphate des composés augmente avec celle en solution. La limite P/Sb égale à 0,5 est indépendante du pH des solutions. L'acidité se manifeste cependant sur la composition: le rapport (P/Sb) combiné à pH 3 est inférieur à celui déterminé à pH 4 dans les mélanges correspondants. La diminution de la composition intervient le long du palier des courbes de titrage où se forment les hauts polymères, ce qui entraîne l'élimination de phosphate. Lorsque le palier disparaît, ((P/Sb) total voisin de 0,7) les espèces formées à pH 4 et 3 ont même masse molaire et même composition. Dans un même mélange, le rapport (P/Sb) combiné semble cependant indépendant de la condensation des différentes espèces, celles-ci étant formées dans les mêmes conditions d'acidité.

2) - Rapport (H/Sb) combiné à pH 9.

Le rapport (H/Sb) combiné dans l'ensemble des composés phosphatoantimoniques est déterminé par dosage protométrique rapide des mélanges par HOTMA. Les variations du nombre de protons non titrables à pH 9 en fonction du rapport (P/Sb) total de mélanges de pH constant sont représentées sur la figure 47.

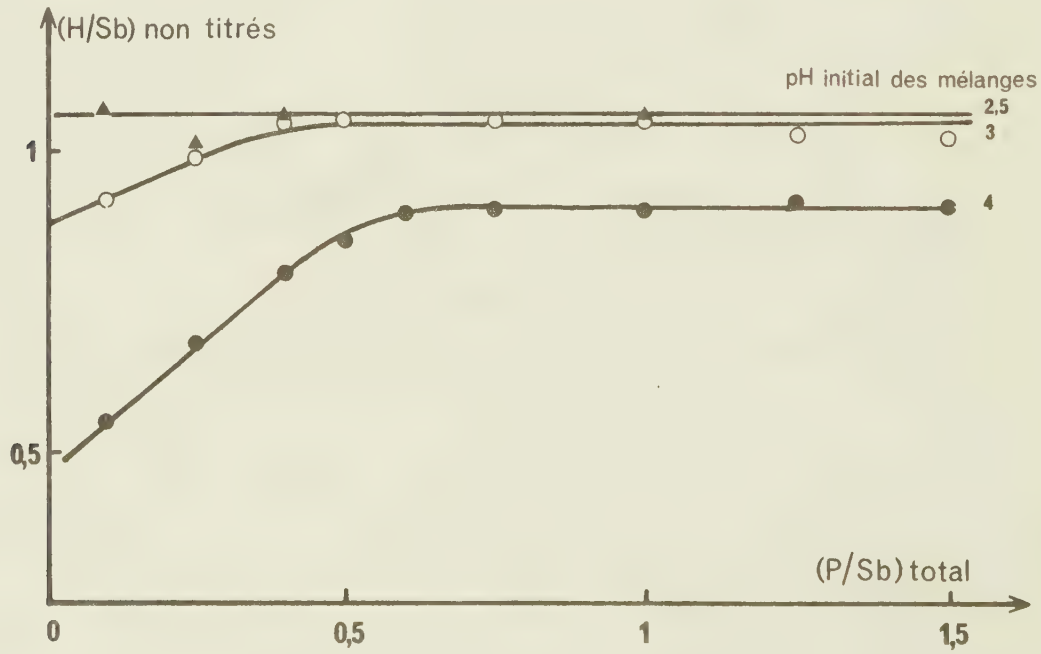


Fig. 47 - Titrage potentiométrique rapide des mélanges $Sb(OH)_6TMA + PO_4H(TMA)_2$

(*) Vers pH 5, la formation du complexe de composition (P/Sb)= 1/3 implique, quand P/Sb < 0,33, l'existence d'antimoine libre en solution. Ce dernier est entièrement fixé à pH 4 et le rapport (P/Sb) combiné diminue. Quand (P/Sb) total > 0,33, le phosphate se combine jusqu'à la limite 0,5.Il n'existe alors pratiquement plus de hauts polymères.

Le rapport (H/Sb) non titrables à pH 9 englobe les protons éliminés sous forme d'eau lors de la constitution de l'édifice phosphatoantimonique et ceux non ionisables, équivalents à des acidités très faibles non titrables, mais dont un certain nombre sont échangeables en particulier par l'argent (Voir paragraphe II-B). Le proton du phosphate de TMA non titrable à pH 9 n'est pas pris en compte dans les calculs.

A pH constant, le nombre de protons combinés augmente avec la teneur en phosphate des mélanges (donc avec (H/Sb) total) et tend vers 1H/Sb, valeur obtenue pour un rapport (P/Sb) d'autant plus faible que l'acidité du milieu est importante. A partir de pH 2,5, le nombre de protons combinés est indépendant de la teneur en phosphate de la solution, de même que dans le cas des mélanges $((HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4)$.

D - CONCLUSION.

Le rôle de l'acidité qui favorise les composés hautement condensés se dégage aisément de l'ensemble de ces résultats. Deux domaines de composition peuvent être distingués:

. P/Sb < 1: la variation du pH se manifeste sur tous les paramètres étudiés (proportions des espèces, masses molaires, composition chimique).

. P/Sb ≥ 1: l'acidité ne modifie que les proportions des espèces. Les autres caractères demeurent pour chacune d'elles sensiblement identiques.

La variation de la composition chimique des phosphatoantimonates entre pH 4 et pH 3 s'explique alors par la polymérisation qui élimine, vers pH 3, une fraction de phosphate combiné à pH 4.

L'action stabilisante du phosphate apparaît plus nettement lorsque sa proportion en solution augmente. La limite d'existence du palier de pH constitue la frontière au delà de laquelle l'influence de l'acidité,qui tend à former le maximum de hauts polymères, se trouve supplantée par celle du phosphate. Il n'existe à terme qu'un phosphatoantimonate peu condensé, de composition P/Sb =1/2 étudié ultérieurement (Paragraphe III).

II - PROPRIÉTÉS DES PHOSPHATOANTIMONATES EN FONCTION DE L'ACIDITÉ.

A - REACTIVITE CHIMIQUE.

La réactivité chimique des phosphatoantimonates vis à vis de la réduction iodométrique en milieu acide et de l'hydrolyse à pH 9 permet de caractériser les différentes familles d'espèces face à ces agents de dégradation.

L'étude est effectuée par voie cinétique: les réductions iodométriques, réalisées en milieu HCl 3N, KI 5.10^{-2}Ml^{-1} à 25°C, sont effectuées avec un Combi-Titreur 3D Métrohm qui enregistre, à potentiel constant, la quantité de thiosulfate de sodium nécessaire à la réduction de l'iode libéré au cours de l'attaque de Sb(V) par les iodures. Le même appareillage est utilisé pour le tracé des cinétiques d'hydrolyse à pH 9, obtenues par addition d'HOTMA de façon à maintenir le pH de la solution constant.

1) - Réduction iodométrique.

L'étude des mélanges de même rapport (P/Sb) total et d'acidité variable établit la distinction des deux familles de composés précédemment mises en évidence. Dans les conditions choisies, les espèces de faible masse molaire sont immédiatement dégradées. Les composés plus condensés sont réduits selon une loi de pseudo premier ordre par rapport à l'antimoine, tant que leur masse molaire n'est pas trop importante. La réduction des composés fortement condensés, formés dans les mélanges de pH < 4, s'effectue avec accélération de la vitesse au cours de la réaction et l'exploitation des courbes cinétiques selon une loi de premier ordre est délicate. Ce phénomène, lié à l'apparition d'une opalescence lors de l'introduction du mélange dans le milieu d'étude, est dû à des associations entre macromolécules , provoquées par la forte acidité du milieu. La première partie linéaire des courbes cinétiques permet cependant de calculer une constante de vitesse de réduction qui ne caractérise pas directement les phosphatoantimonates mais les agglomérats constitués en milieu très acide. Les proportions des différentes espèces , calculées d'après l'extrapolation à temps nul de la partie linéaire des courbes, sont très voisines de celles obtenues par ultracentrifugation analytique.

La répartition des composés lentement réduits (Fig.48a) montrent qu'ils commencent à se former dès pH 5, c'est à dire juste au-dessous du point équivalent marquant la formation du complexe P/Sb = 1/3 sur les courbes de titrage potentiométrique. Ils représentent pratiquement la totalité du mélange juste après le palier de pH de ces courbes pour les faibles teneurs en phosphate.

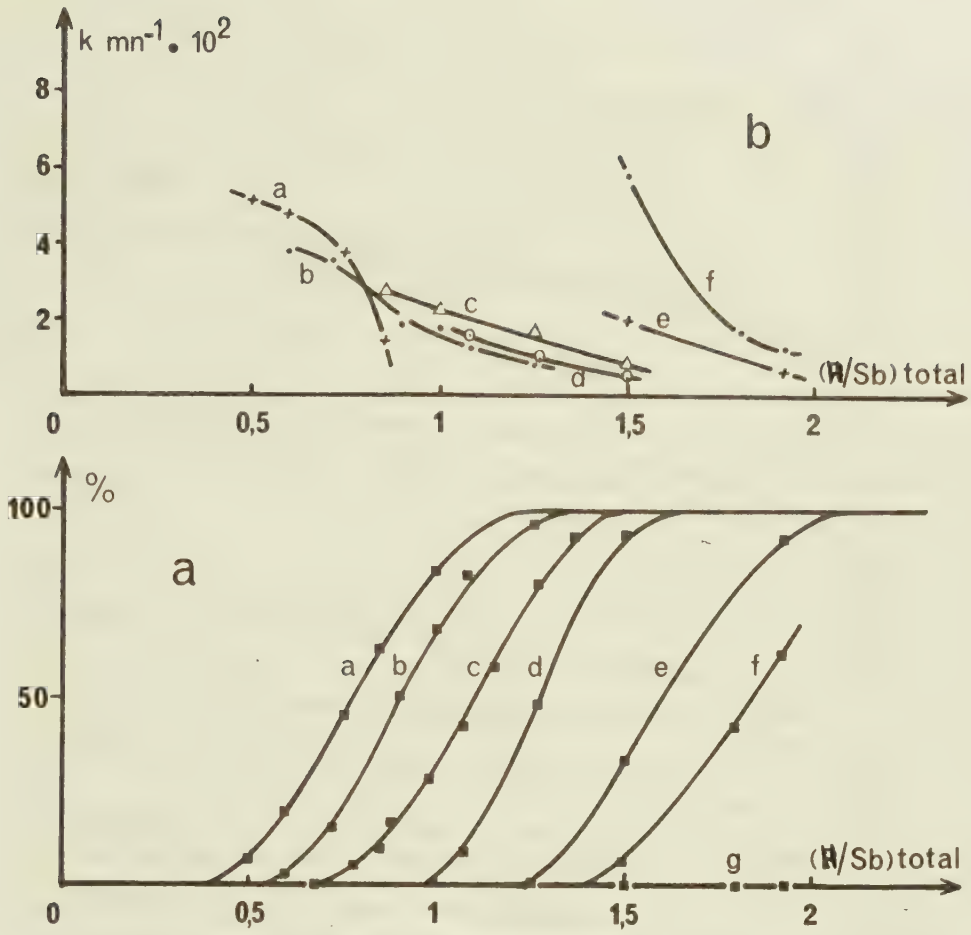


Fig.48 - Réduction iodométrique des mélanges $Sb(OH)_6TMA+PO_4H(TMA)_2+HCl$.

(P/Sb) total = 0,1 (a), 0,25 (b), 0,33 (c), 0,5 (d), 0,75 (e), 1 (f), 1,5 (g).

Au-delà, il faut atteindre des acidités d'autant plus fortes que le rapport P/Sb est élevé pour n'observer qu'une seule espèce lentement réductible. L'évolution des constantes de vitesse de réduction avec l'acidité des solutions (Fig. 48b) traduit l'accroissement de l'inertie des espèces condensées avec leur masse molaire, bien que ces dernières soient modifiées par l'acidité du milieu d'étude.

2) - Hydrolyse à pH 9.

La variation du nombre de protons dosés au cours du temps dans les séries de mélanges de pH fixe (pH 3 et 4) montre la forte résistance à l'hydrolyse en milieu alcalin des deux familles de composés phosphatoantimoniques. Les protons combinés ne sont pratiquement pas attaquables dans les hauts polymères. Ils ne le sont que difficilement dans les composés peu condensés, ainsi qu'en témoignent les courbes cinétiques relatives aux mélanges à forte teneur en phosphate où ces espèces prédominent (Fig.49). Celles-ci seront étudiées ultérieurement (Voir paragraphe III).

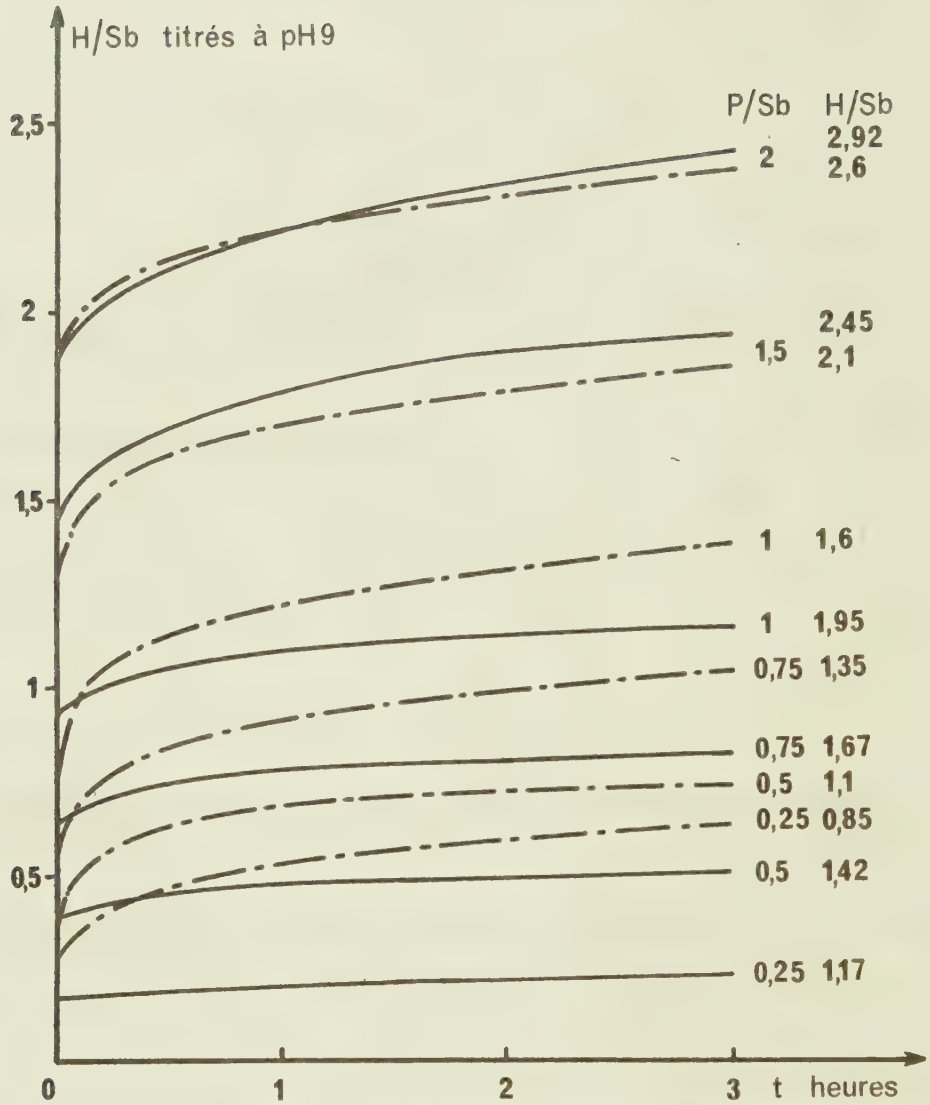


Fig.49 - Cinétiques d'hydrolyse à pH 9 des mélanges $Sb(OH)_6TMA+PO_4H(TMA)_2$ de pH 3 (courbes continues) et de pH 4 (courbes pointillées).

L'étude des mélanges où coexistent des proportions notables de chaque famille d'espèces est d'interprétation délicate, en raison de la variation de leurs proportions et de leurs taux de protonation respectifs avec les rapports P/Sb et H/Sb introduits en solution lors de la préparation. Il reste cependant que les composés peu condensés sont d'autant plus rapidement dégradés qu'ils possèdent moins de protons combinés, c'est à dire que leur teneur en phosphate est faible.

B - ECHANGE D'IONS EN SOLUTION AVEC L'ARGENT.

Le comportement vis à vis de l'argent des acides phosphatoantimoniques hautement condensés formés dans les mélanges $((HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4)$, montre que des protons non titrables peuvent être échangés par le métal selon deux processus différents et que la capacité d'échange dépend de la composition des espèces, par conséquent de la taille du réseau cristallin. La notion de réseau s'avère tout à fait relative car la structure cubique d'origine (celle de l'acide antimonique) se trouve rapidement désorganisée par l'introduction de phosphate. Le fait marquant reste cependant le parallèle établi entre la diminution de la capacité d'échange et la tendance de la maille à se rétrécir et se désorganiser avec l'augmentation de la teneur en phosphate (Voir chapitre III).

Il a semblé intéressant d'étudier l'échange avec l'argent dans les hauts polymères phosphatoantimoniques au cours de leur formation, c'est à dire à différents degrés d'acidification des mélanges $((Sb(OH)_6TMA + PO_4H(TMA)_2)$, et de comparer les résultats à ceux obtenus sur les mélanges $((HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4)$ correspondants.

L'étude porte sur des mélanges de teneur en phosphate constante (P/Sb total = 0,33), le long de la courbe de titrage potentiométrique. Les solutions sont acidifiées par HNO_3 et leur évolution forcée par chauffage à 50°C pendant une centaine d'heures. (L'identité de ces mélanges avec ceux acidifiés par HCl est vérifiée par la comparaison de tous les paramètres étudiés.) Les expériences sont réalisées d'une façon identique à celle utilisée pour les mélanges $((HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4)$: un Combi 3D Métrohm amène la solution à pH neutre par addition de HOTMA et maintient fixe ce pH après l'introduction de quantités successives de nitrate d'argent. Le pAg est mesuré à l'équilibre, après chaque addition.

Les diagrammes obtenus (Fig.50), tracés par rapport à la quantité totale d'antimonate en solution, présentent un segment de pente 1 pendant lequel l'argent introduit est totalement fixé et remplace une quantité équivalente de protons. Tout au long de l'échange, les composés demeurent solubles. Après ce segment, les ions Ag^+, toujours fixés mais de manière moins quantitative et sans élimination simultanée de protons, insolubilisent l'échangeur. Le tracé des diagrammes est limité au début du palier, au delà duquel les composés peu condensés et le phosphate en excès précipitent.

Les hauts polymères formés par acidification de mélanges $Sb(OH)_6TMA + PO_4H(TMA)_2$ se comportent donc globalement de la même manière que ceux des solutions $((HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4)$. L'échange proprement dit (remplacement d'un proton par un ion Ag^+) en est une propriété caractéristique: le nombre de protons

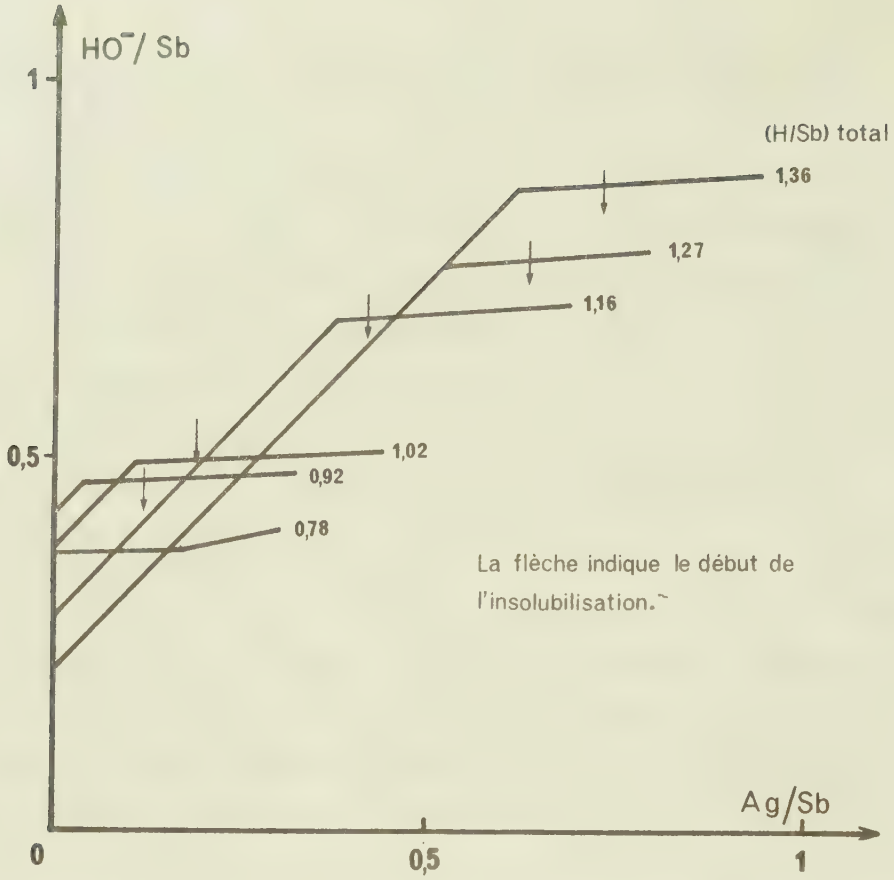


Fig.50- Titrage à pH 7 par l'argent des mélanges $Sb(OH)_6TMA+0,33PO_4H(TMA)_2+x\ HNO_3$.

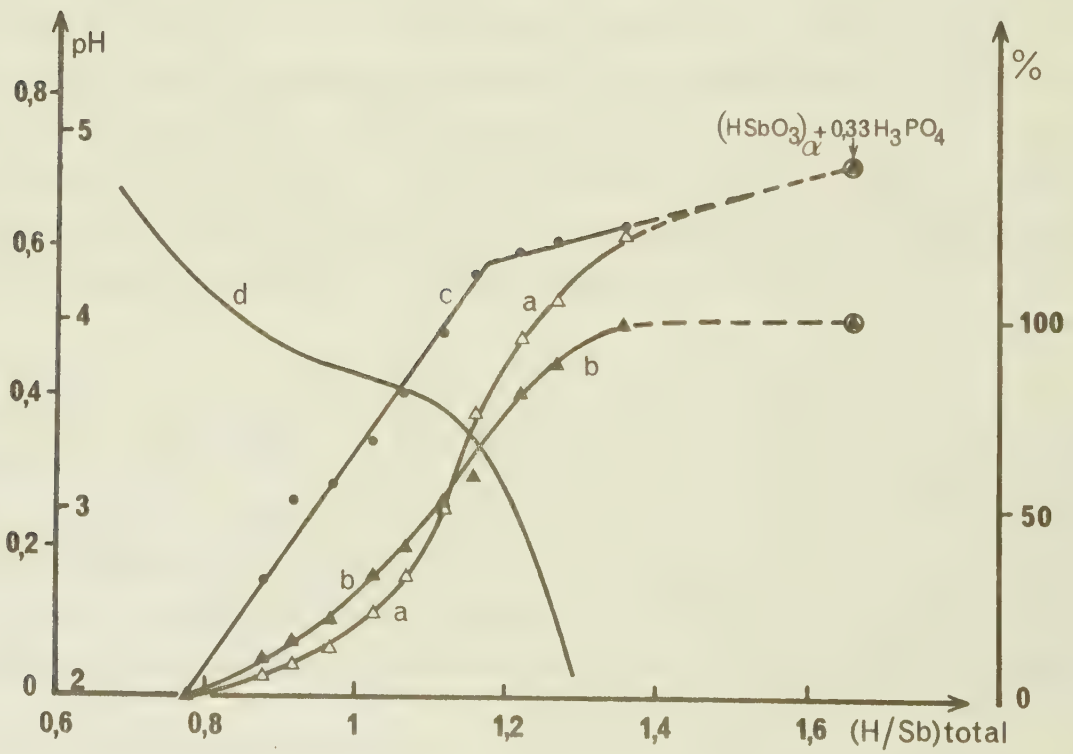


Fig.51- Titrage à pH 7 par l'argent des mélanges $Sb(OH)_6TMA+0,33PO_4H(TMA)_2+x\ HNO_3$

Courbe (a): (H/Sb) échangés à l'extrêmité du segment de pente 1 des mélanges glbaux.
Courbe (b): proportion de hauts polymères.
Courbe (c): (H/Sb) échangés rapportés à la quantité des hauts polymères.
Courbe (d): pH = f($\bar{x}$) des mélanges étudiés.

échangés (courbe a, Fig. 51) augmente de façon semblable à la quantité des hauts polymères (courbe b).

Le nombre de protons échangés rapporté à la quantité des hauts polymères dans les différents mélanges (courbe c, Fig.51) montre que leur capacité d'échange augmente rapidement avec l'acidité totale introduite en solution, jusqu'à la limite du palier de pH des courbes de titrage potentiométrique à l'équilibre (courbe d, Fig.51). Le taux d'échange ne varie ensuite que très faiblement, de même que le nombre de protons combinés dans la partie verticale des courbes de titrage. Il est à remarquer que les points représentatifs de l'échange dans le mélange $((HSbO_3)_a, 0,33H_3PO_4)$ se placent exactement dans le prolongement des variations relatives aux mélanges étudiés.

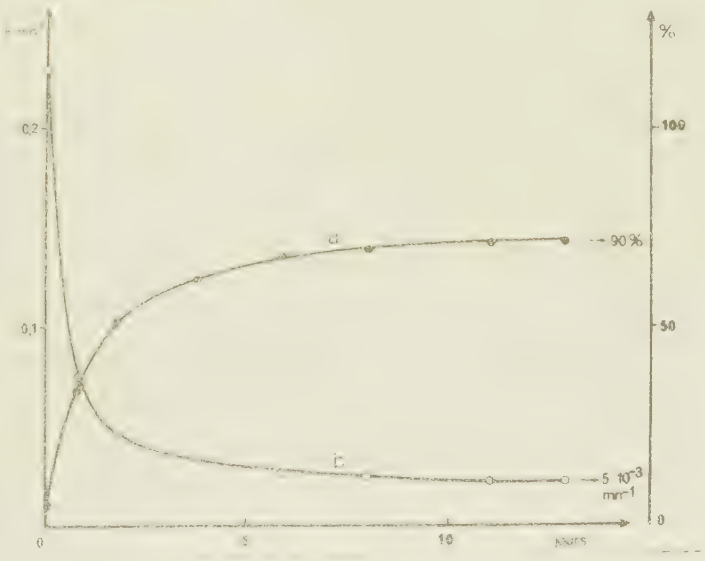
C - CINETIQUE DE FORMATION DES HAUTS POLYMERES PHOSPHATOANTIMONIQUES.

Les propriétés des polymères phosphatoantimoniques sont étudiés au cours de l'évolution à température ordinaire (22°C) du mélange :

$$(Sb(OH)_6)TMA + 0,33PO_4H(TMA)_2 + 1,22HNO_3) \quad (C_{Sb} = 8.10^{-2}\ Ml^{-1}).$$

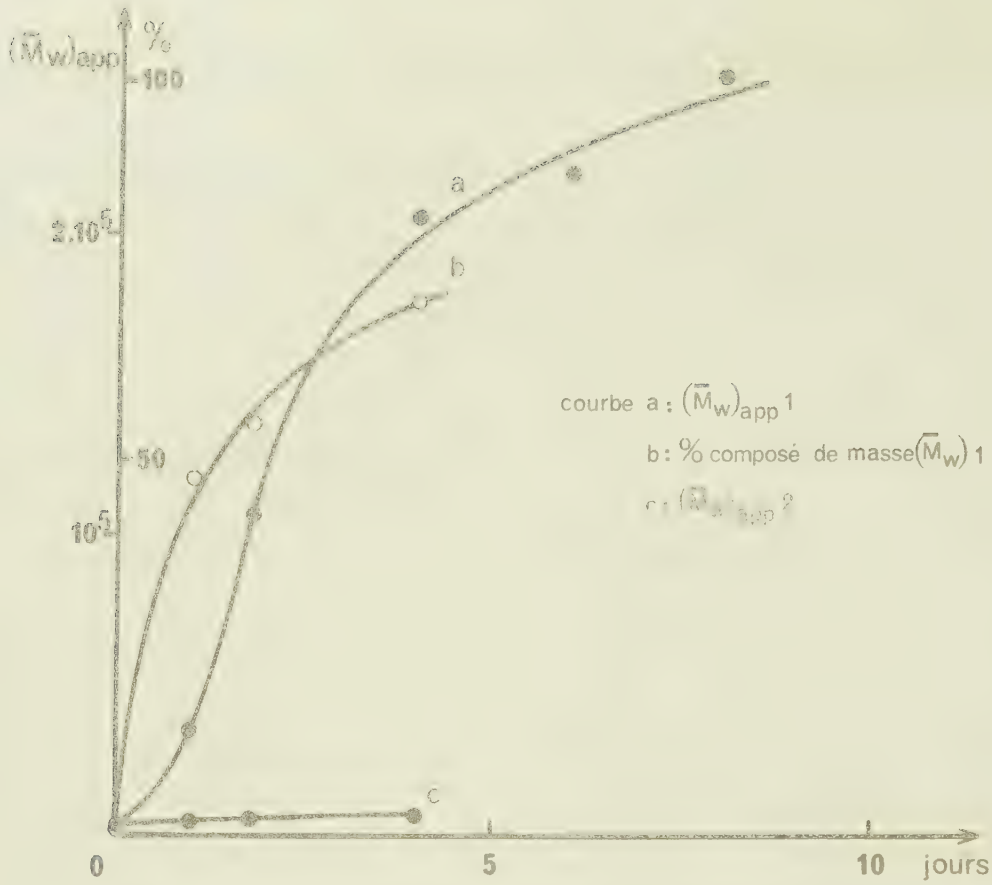
A l'équilibre, le mélange se place à l'extrémité du palier de pH des courbes de titrage potentiométrique (pH=3) et contient 90% de hauts polymères ($(\bar{M}_w)_{app} = 4.10^5$).

Lors de l'acidification, au début de son évolution, le mélange ne renferme que des composés rapidement réductibles par les iodures en milieu acide, de masse molaire moyenne apparente d'environ 4.10^3. Celle-ci ne varie par la suite que très faiblement et correspond sensiblement à sa valeur d'équilibre. L'apparition de composés condensés se manifeste dès les premières heures d'évolution. Leur quantité croît rapidement, de même que leur masse molaire moyenne et simultanément, le pH de la solution s'élève. La réduction iodométrique des polymères devient alors d'autant plus difficile que leur condensation augmente (Fig.52, 53, 54).

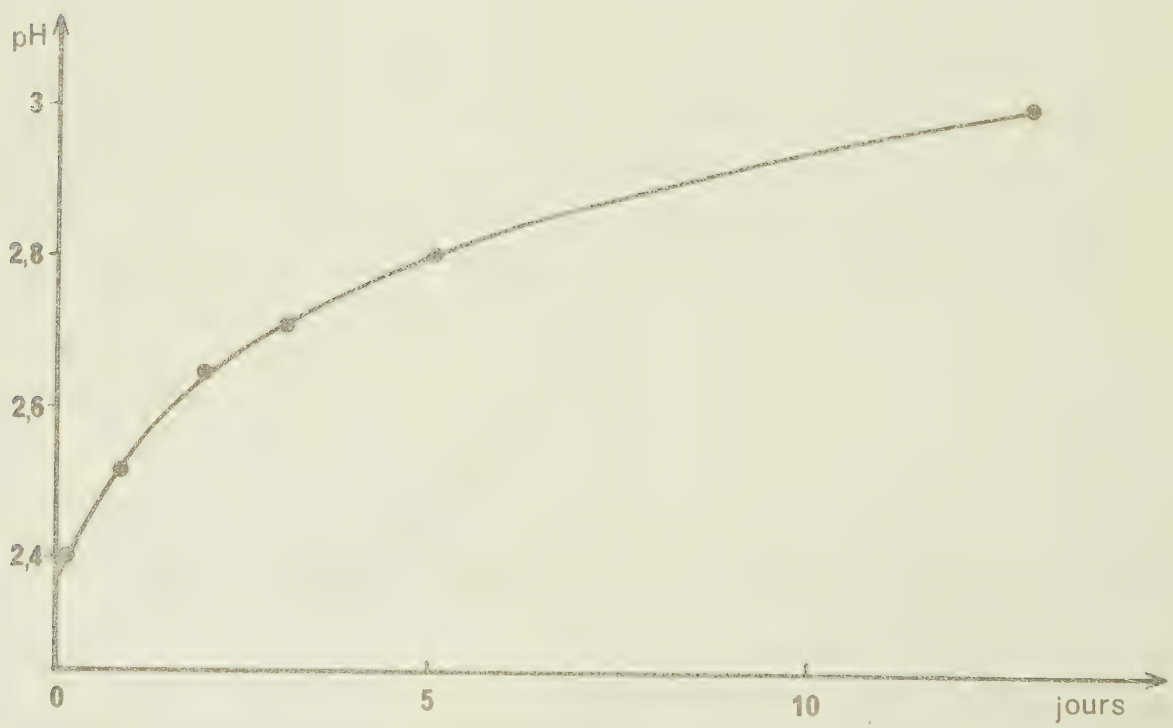


-Fig.52-

Proportion de composé lentement réductible (a) et constante de vitesse de réduction (b) en milieu HCl 3N, KI 5.10^{-2} à 25°C.



- Fig.53 - Ultracentrifugation du mélange $Sb(OH)_6TMA+0,33PO_4H(TMA)_2+1,22HNO_3$.



- Fig.54 - Variation du pH.

Malgré l'évolution relativement rapide pendant les premiers jours de ces propriétés des polymères, leur comparaison à celles déterminées à l'équilibre montre qu'il n'est atteint, à température ordinaire, qu'après un temps très long (plusieurs mois). Le chauffage des solutions vers 50°C ramène ce délai à 150 heures environ.

La teneur en phosphate des espèces formées est par contre fixée dès le début de l'évolution (Tableau XI).

TABLEAU XI

t	2h 30.	22h.	4jours	Equilibre
(P/Sb)combiné	0,26	0,25	0,27	0,25

L'augmentation considérable de la masse molaire des hauts polymères avec le temps, alors que le rapport (P/Sb) combiné final est atteint presque immédiatement permet de penser que les hauts polymères sont constitués d'une trame homogène qui s'édifie au cours de la polymérisation d'un motif phosphatoantimonique très rapidement constitué. L'identité des hauts polymères formés dans les mélanges ($(HSbO_3)_\alpha$, H_3PO_4) et ($Sb(OH)_6TMA$, $PO_4H(TMA)_2$) à pH < 3 (composition. masses molaires et réactivité) conduit donc à penser que la formation des acides phosphatoantimoniques à partir de l'acide antimonique α procède d'abord par sa dépolymérisation par le phosphate puis copolycondensation du complexe phosphatoantimonique. Ce mécanisme avait été pressenti d'après la variation de l'intensité lumineuse diffusée à 90°C par les solutions ($(HSbO_3)_\alpha$, H_3PO_4) au début de leur évolution (Voir Chapitre II).

Les propriétés d'échange d'ions des phosphatoantimonates en cours de formation (étudiées par titrage avec l'argent à pH neutre) montrent que la capacité de l'échangeur croît avec sa condensation (Fig.55). Cependant, bien que la masse molaire moyenne du polymère continue d'augmenter au delà d'une dizaine de jours d'évolution, le taux d'échange déterminé à l'équilibre est alors pratiquement atteint, le pH de la solution étant lui-même très proche de sa valeur finale.

L'échange d'ions se manifeste donc dès la présence en solution de polymères de masse suffisante, soit de manière cinétique, soit, comme il vient d'être vu précédemment (Paragraphe B-II), à l'équilibre lorsque l'acidité du milieu permet leur formation. Cependant, le nombre de protons combinés semble le facteur

déterminant, devant la masse molaire, sur la capacité d'échange du polymère.

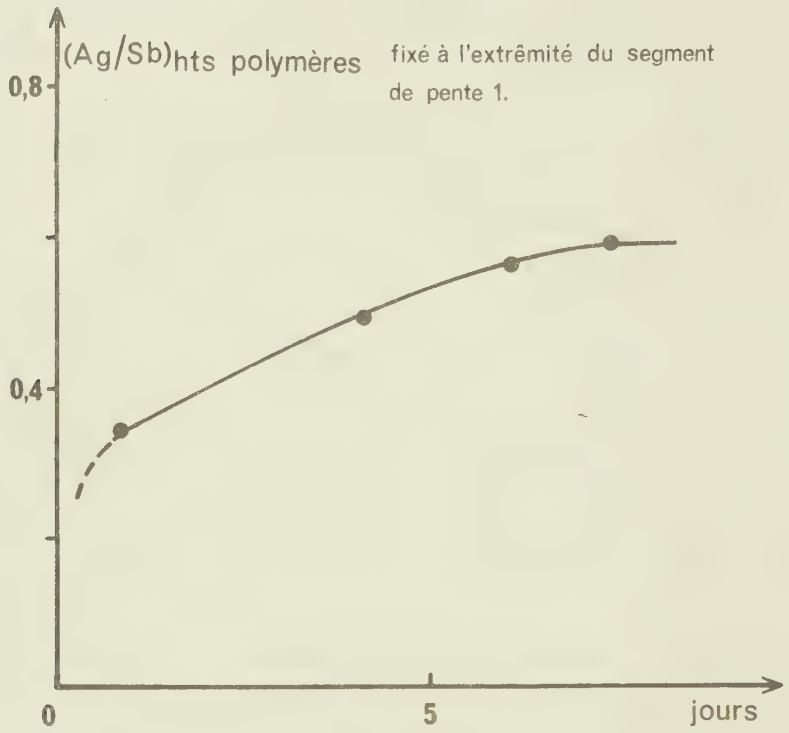


Fig. 55 - Titrage à pH.7 par l'argent.

III - ETUDE DU PHOSPHATOANTIMONATE FORMÉ EN MILIEU ACIDE EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS DE PHOSPHATE.

A toute acidité supérieure à 10^{-4}, un phosphatoantimonate peu condensé, de composition P/Sb = 1/2 représente le terme de l'évolution de mélanges ($Sb(OH)_6TMA + PO_4H(TMA)_2$) ou ($(HSbO_3)_a, H_3PO_4$) contenant un excès de phosphate ((P/Sb) total ≥ 2). Sa formation s'effectue au détriment des hauts polymères, ce qui témoigne du rôle stabilisant du phosphate, à des acidités où l'antimoine seul se transforme rapidement en hauts polymères insolubles (acide antimonique β).

L'étude porte sur les composés formés à pH 4 et pH 3 dans les mélanges ($Sb(OH)_6TMA + 3PO_4H(TMA)_2$) et à pH 1,5 dans le mélange ($(HSbO_3)_a + 3H_3PO_4$). Ils sont isolés de leurs solutions sous forme du sel de césium ou de sodium, insolubilisé en milieu eau-éthanol à 50 %. Après lavage abondant à l'alcool de façon à éliminer toute trace de phosphate non combiné, les composés sont séchés sous vide. L'analyse aux rayons X montre qu'aucun d'eux n'est cristallisé. Leur réduction

iodométrique en milieu HCl 1M, KI 10^{-2} Ml^{-1} à 25°C est rapide. La constante de vitesse, de l'ordre de $0,4mn^{-1}$, est comparable à celle caractérisant la réduction du complexe P/Sb = 1/3 formé à pH supérieur.

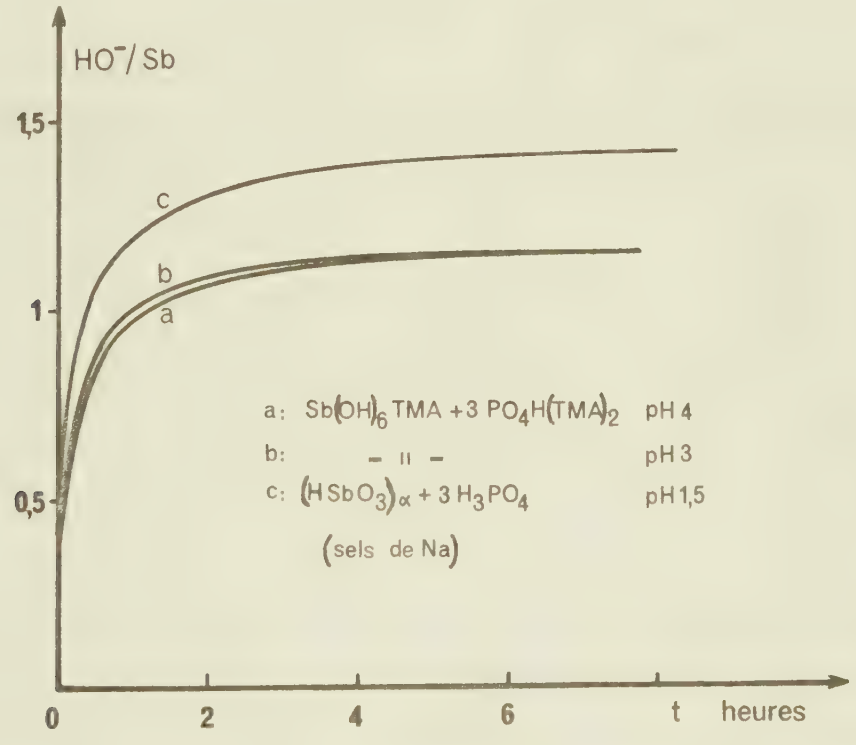
1) - Composition chimique.

L'analyse des sels de sodium fournit le rapport P/Sb = 0,5 et Na/Sb = 1. (Na/Sb = 0,8 dans le composé formé à pH 1,5. Les ions Na^+ tendent à être remplacés par des protons faiblement ionisés en milieu acide). L'hydrolyse à pH 9 (*) des différents échantillons permet de titrer globalement, au terme de la dégradation, 1,15 H/Sb en moyenne. (1,4H/Sb avec le composé formé à pH 1,5).

Les courbes cinétiques d'hydrolyse (Fig.56) font apparaître deux types de protons :

. 0,2 à 0,3 H/Sb sont immédiatement titrés à pH 9.

. Le reste, 0,9 H/Sb (1,1 H/Sb pour le composé formé à pH 1,5) est ensuite lente-

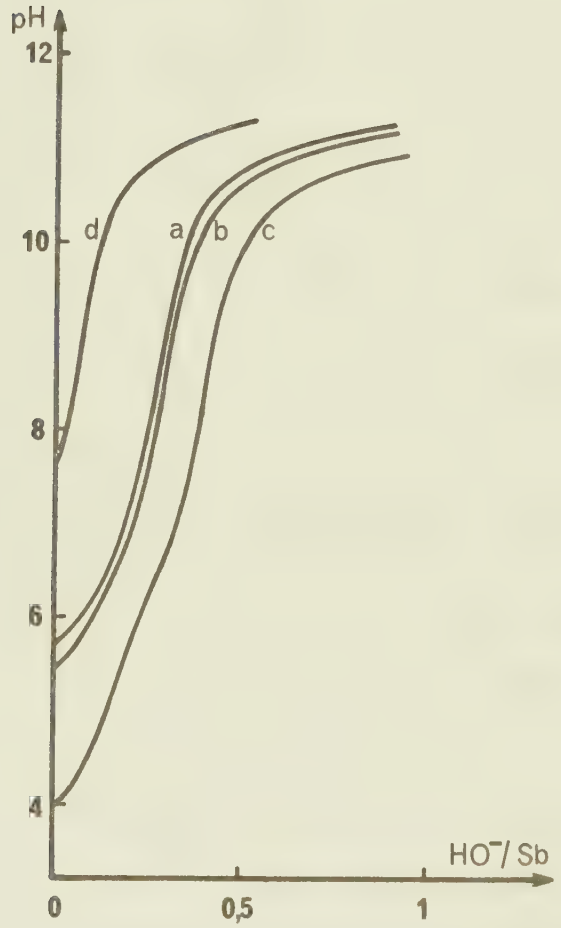


- Fig.56 - Cinétiques d'hydrolyse à pH 9 (40°C).

(*) Les cinétiques d'hydrolyse sont réalisées en introduisant rapidement le solide dans l'eau. La dissolution des phosphatoantimonates de Na ou Cs formés à pH 4 et 3 est instantanée. Celle du composé issu du mélange $(HSbO_3)_\alpha + 3H_3PO_4$ est un peu plus lente (2 à 3 mn). Un combi-Titreur 3D Métrohm amène et maintient à 9 le pH de la solution par addition d'HOTMA. Les cinétiques sont effectuées à 40°C, de manière à accélérer la dégradation et à en observer le terme.

ment dosé. Le terme de l'hydrolyse est atteint après une quinzaine d'heures à 25°C (4heures environ à 40°C). Dans tous les calculs, l'un des protons du phosphate non titrable à pH 9 n'est pas considéré.

Les protons immédiatement dosés lors de l'hydrolyse à pH 9 peuvent être caractérisés par titrage potentiométrique rapide des différents échantillons. Ces protons correspondent à des acidités titrées vers pH 7. Les courbes de titrage (Fig.57) font apparaître vers pH 9 un début d'hydrolyse rapide. (La courbe de titrage du complexe P/Sb = 1/3 est tracée à titre de comparaison sur la même figure.) Il est nécessaire de rappeler que le titrage rapide par HOTMA des mélanges ($Sb(OH)_6TMA$ + $3PO_4H(TMA)_2$) de pH 4 ou 3 , ($(HSbO_3)_\alpha$ + $3H_3PO_4$) de pH1,5 indiquait un rapport de 0,9 à 1 proton combiné par atome d'antimoine.

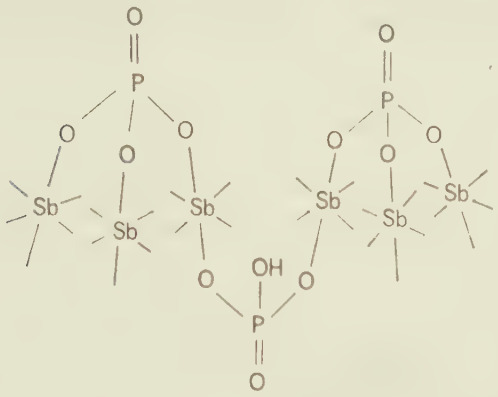


- Fig. 57 -

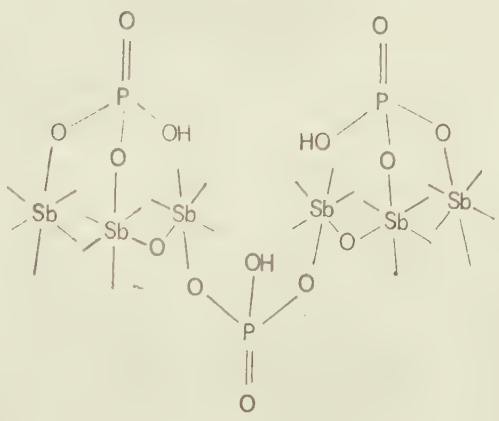
Titrage rapide par HOTMA des sels de sodium des composés formés dans les mélanges $Sb(OH)_6TMA$ + $3PO_4H(TMA)_2$ à pH 4 (a), pH 3 (b); $(HSbO_3)_\alpha$ + $3H_3PO_4$ à pH 1,5 (c).
Courbe (d): complexe P/Sb = 1/3 formé à pH 6,5.
$C_{Sb} \simeq 10^{-2}$ Ml^{-1}.

L'ensemble de ces résultats permet dès à présent de penser qu'il existe dans le complexe P/Sb = 0,5 des protons titrables, non remplacés par du sodium ou du césium ($Na/Sb \leqslant 1$) appartenant à des groupes phosphate combinés. Ceux-ci ne peuvent être donc tous tricoordinés à l'antimoine, comme c'est le cas dans le

complexe 1/3 formé vers pH 6. Compte tenu de la composition chimique et du degré de condensation moyen égal à 6 par rapport à l'antimoine, précédemment déterminé par ultracentrifugation analytique, il est possible de suggérer deux possibilités de structure (schémas 4 et 5).



- Schéma 4 -



- Schéma 5 -

Ces deux combinaisons correspondent à une même composition globale. Elles se différencient cependant dans la répartition des protons lentement ou rapidement titrés:

	Schéma 4	Schéma 5
(H/Sb) lentement titrés	0,16	0,5
(H/Sb) rapidement titrés	0,83	0,5

Les résultats expérimentaux, compris entre ces deux possibilités demeurent beaucoup plus proches de la première,mais ils permettent de les considérer comme des structures limites de la configuration réelle.

2) - Etude à l'état solide.

L'analyse thermogravimétrique des différents échantillons à 350°C indique une perte de masse qui correspond à l'élimination moyenne de 11,5 moles d'eau par mole de composé. En supposant qu'il s'agit uniquement "d'eau de constitution", on peut alors,par le dénombrement des groupes OH susceptibles de s'éliminer, préciser l'agencement des octaèdres antimoniés dans les schémas précédents.

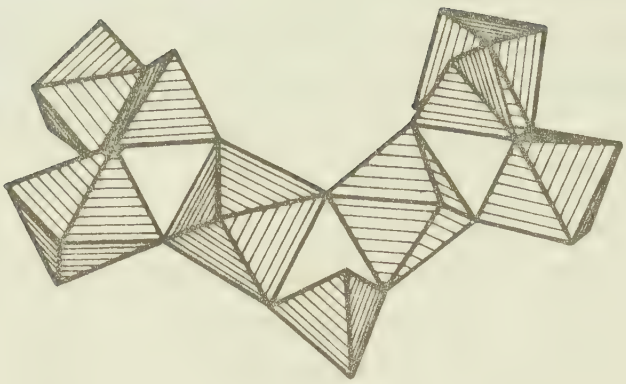


Schéma 4'

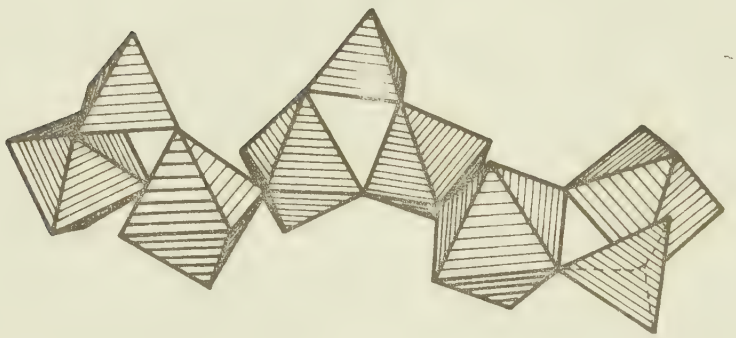
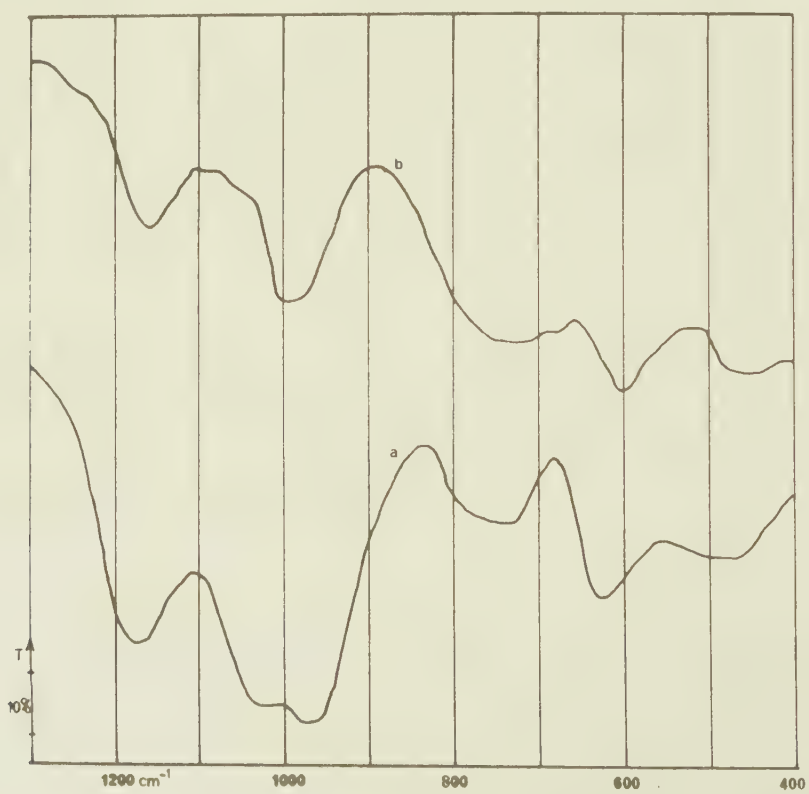


Schéma 5'

Les spectres infra-rouge des échantillons, réalisés en pastilles de KBr sont assez mal définis (Fig.58).



- Fig. 58 - Spectres infra-rouge des sels de césium des composés P/Sb = 1/2 formé à pH 3 (a); P/Sb = 1/3 formé à pH 6 (b).

Leur comparaison à celui du sel de césium du complexe P/Sb = 1/3 formé à pH 6 fait néanmoins apparaître le dédoublement de la bande d'absorption située vers 1000cm^{-1} en deux composantes imparfaitement résolues (970 et 1030cm^{-1})(Fig.58). La mauvaise définition des spectres infra-rouge, probablement due à l'absence de structuration cristalline des échantillons, ne permet que difficilement l'étude de la symétrie du groupe phosphate.

IV - Conclusion

L'acidification d'antimonate de tétraméthylammonium en présence de phosphate au delà du premier point équivalent des courbes de titrage potentiométrique conduit à la formation de phosphatoantimonates comparables à ceux des mélanges $((HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4)$. L'évolution des propriétés et des quantités relatives des différents composés avec le degré d'acidification et le taux de phosphate introduit en solution permet de préciser les rôles antagonistes de chacun de ces deux paramétres sur l'existence des phosphatoantimonates hautement condensés. Ils existent seuls aux fortes acidités et faibles teneurs en phosphate, et se forment par combinaison d'antimoine sur le motif phosphatoantimonique préexistant depuis les pH plus élevés. En présence d'un excès de phosphate, les hauts polymères disparaissent quel que soit le pH du milieu.

Le changement de composition chimique observé lors de l'acidification de mélanges renfermant un excès de phosphate (le rapport (P/Sb) combiné passe de 0,33 à 0,5) peut s'expliquer par une modification de la coordination du phosphate. Au lieu de demeurer comme à pH neutre ou légèrement acide de structure tertiaire, il deviendrait un groupe médian (ou secondaire) en milieu acide, ce qui ne permettrait plus l'existence de centres de ramifications et la constitution de polymères tridimentionnels. Cette étude a par ailleurs permis de montrer que les propriétés d'échange d'ions avec l'argent des hauts polymères semblent davantage gouvernées par le nombre de protons fixés que par leur condensation.

Complément aux chapitres IV et V

Influence des ions potassium sur les propriétés des phosphatoantimonates.

L'influence du potassium se manifeste sur les propriétés de nombreux composés antimoniés en solution et se traduit généralement par la diminution de la réactivité chimique de l'antimoine (38) et (ou) la formation d'espèces très condensées, jusqu'à la gélification.C'est en particulier le cas des composés arsénio III ou V antimoniques (1)(2). Ces particularités existent déjà dans les solutions concentrées d'hexahydroxoantimonate de potassium où l'on observe des phénomènes de coacervation (4). En solution diluée, des traces de hauts polymères existent en équilibre avec les espèces monomères (1). Les propriétés des phosphatoantimonates sont également modifiées en présence de potassium.

I - Généralités.

L'acidification par l'acide phosphorique de solutions d'hexahydroxoantimonate de tétraméthylammonium peut être effectuée sans difficultés jusqu'à des rapports $H_3PO_4/Sb(OH)_6^-$ élevés. L'addition d'acide phosphorique à des solutions de $KSb(OH)_6$ nécessite par contre beaucoup de précautions (addition d'acide très lente, agitation vigoureuse) pour éviter la précipitation. Il se produit cependant une forte opalescence (même avec de faibles quantités d'acide phosphorique) qui disparaît après quelques heures d'agitation vigoureuse. Il est alors possible quand la solution est devenue claire, d'ajouter de nouvelles quantités d'acide phosphorique sans apparition d'opalescence.

Des mélanges ($KSb(OH)_6 + H_3PO_4$) de concentration constante ($0,1Ml^{-1}$) en antimonate sont comparés à des solutions de même teneur en acide phosphorique préparées à partir d'antimonate de TMA. Ces dernières solutions présentent des caractéristiques identiques à celles des mélanges ($Sb(OH)_6TMA + x\ PO_4H(TMA)_2 + 2x\ HCl$) qui constituent une coupe oblique dans le diagramme de la figure 33 (Chapitres IV et V).

II - ETUDE COMPARÉE DES MÉLANGES ($Sb(OH)_6K + H_3PO_4$) ET ($Sb(OH)_6TMA + H_3PO_4$)

L'analyse des deux séries de mélanges est effectuée après plusieurs années d'évolution à température ordinaire (20°). Toutes les solutions sont demeurées claires. Les variations du pH dans les deux séries de mélanges sont assez voisines; elles se distinguent surtout aux faibles teneurs en phosphate (Fig.59) où seront observées d'importantes différences de condensation.

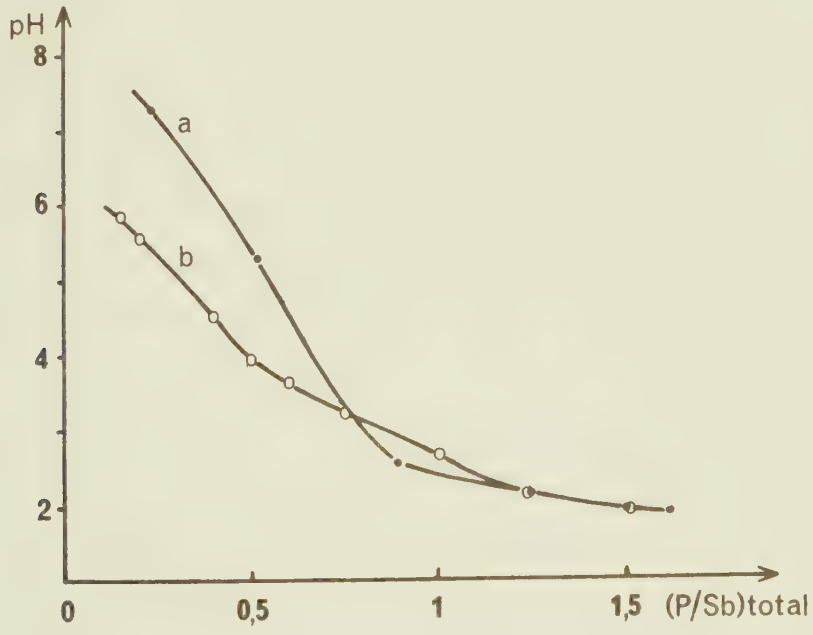


Fig.59 - pH des mélanges ($KSb(OH)_6 + H_3PO_4$) (a) et ($TMASb(OH)_6 + H_3PO_4$) (b) mesuré en milieu ClTMA $0,3Ml^{-1}$.

1) - Composition chimique.

Le rapport (P/Sb) combiné des composés formés en présence de potassium

tend vers la limite 0,5 , de même que dans les autres séries de composés précédemment étudiées (Fig. 60).

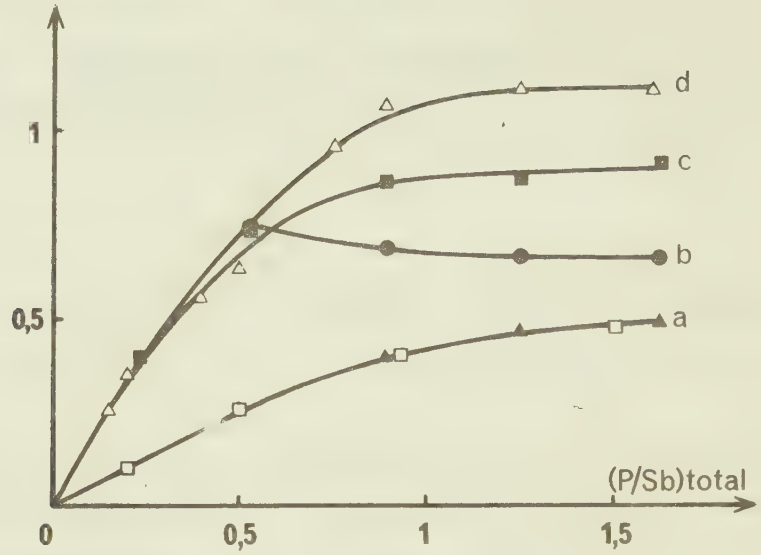


Fig.60 - Composition des phosphatoantimonates formés dans les mélanges ($KSb(OH)_6$ + H_3PO_4)

Courbe (a): (P/Sb) combiné (▲) – (□): (P/Sb) combiné dans les mélanges $[(HSbO_3)_a, H_3PO_4]$.
Courbe (b): (K/Sb) combiné. Courbe (c): (H/Sb) combiné.
Courbe (d): (H/Sb) combiné dans les mélanges $TMASb(OH)_6$+H_3PO_4.

Le rapport (H/Sb) combiné (non dosable à pH 9 par titrage potentiométrique rapide) est par contre inférieur à celui des autres espèces formées en absence de potassium. La limite est de 0,9 au lieu de 1,1. Dans les mélanges ($KSb(OH)_6$ + H_3PO_4), il existe une quantité importante de potassium combiné : K/Sb = 0,65.(Fig.60). (Les rapports P/Sb et K/Sb combinés sont déterminés par dosages en solution après l'élimination des phosphatoantimonates par addition de 25% d'éthanol.)

2) - Réactivité chimique.

La réduction iodométrique en milieu acide des composés formés en présence de potassium est beaucoup plus difficile que celle des phosphatoantimonates de TMA correspondants, comme en témoignent les variations des constantes de vitesse de réduction (Fig. 61a). De plus, la présence du potassium favorise la formation d'espèces lentement réductibles, polymérisées (Fig. 61b). On constate en particulier que dans le domaine d'acidité correspondant à la formation du complexe P/Sb = 1/3 (Chapitre IV), la présence du potassium donne lieu à l'existence de composés lentement réductibles dans les conditions choisies,et très polymérisés (*)

(*) Après huit jours d'évolution à température ordinaire, le mélange $KSb(OH)_6$ + 0,33 H_3PO_4 renferme 70% d'un composé dont la constante de vitesse de réduction est $3,4.10^{-2}mn^{-1}$. Sa masse molaire moyenne apparente est environ 4.10^4.

L'hydrolyse à pH 9 (à25°) est incapable de dégrader les composés hautement condensés formés en présence de potassium.

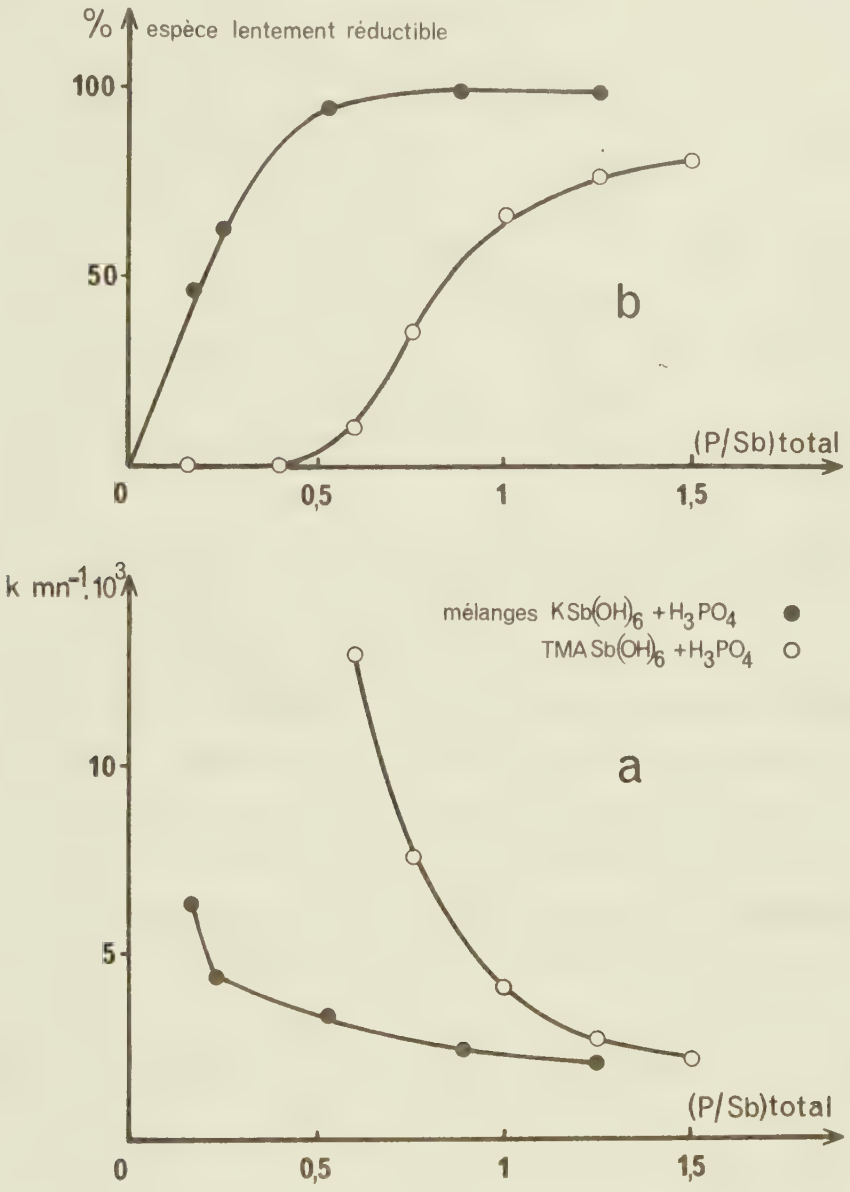


Fig.61 - Réduction iodométrique (HCl 3N, KI 5.10^{-2} Ml^{-1}, 25°C) des mélanges ($KSb(OH)_6$ + H_3PO_4) (●) et ($TMASb(OH)_6$ + H_3PO_4) (○).

3) - Masses molaires.

L'influence du potassium qui se manifeste sur la quantité et l'inertie chimique des phosphatoantimonates se traduit également par l'augmentation considérable de leur condensation par rapport à celle des espèces formées à même acidité mais en présence de TMA ou dans les mélanges ($(HSbO_3)_\alpha$, H_3PO_4) (Tableau 12).

TABLEAU XII

Composés formés en présence de K^+	(P/Sb) total	0,52	0,89	1,25	1,62	
	pH	5,3	2,5	2,1	1,5	
	$(\bar{M}_w)_{app}$	$1,7.10^5$	$4,6.10^5$	$4,210^5$	$5,3.10^5$	
Composés formés en présence de TMA^+	(P/Sb) total	0,5	1	1	1,25	1,5
	pH	4	2,7	1,3	1,2	1,2
	$(\bar{M}_w)_{app}$	2.10^4	$2,8.10^4$	$2,8.10^5$	$2,9.10^5$	$3,2.10^5$

La brève comparaison des phosphatoantimonates formés en présence de K^+ à ceux précédemment étudiés montre que le potassium favorise considérablement la formation de polymères très condensés et de faible réactivité. Ceci s'observe également lorsqu'on ajoute de petites quantités de potassium dans les phosphatoantimonates de TMA ou formés dans les mélanges $((HSbO_3)_\alpha, H_3PO_4)$.

III - Propriétés d'échange d'ions avec l'argent.

L'étude de l'échange d'ions en solution est effectuée selon la technique déjà utilisée , par addition de nitrate d'argent à pH 7. Les courbes de titrage de mélanges $[KSb(OH)_6 + H_3PO_4]$ sont représentées sur la figure 62, en comparaison de celles des mélanges $[TMA\ Sb(OH)_6 + H_3PO_4]$.

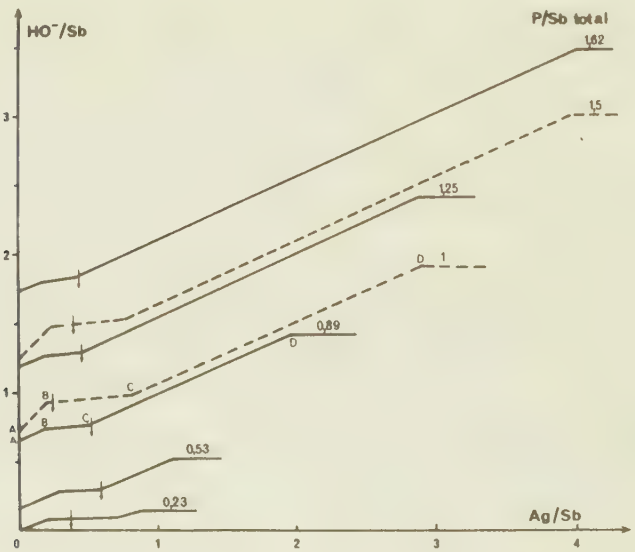


Fig.62 - Titrage à pH 7 par l'argent des mélanges $(KSb(OH)_6 + H_3PO_4)$.
(En pointillé, titrage des mélanges $(TMASb(OH)_6 + H_3PO_4)$).
La flèche indique le début de la précipitation.

Le comportement des phosphatoantimonates formés en présence de potassium peut être précisé par l'analyse des variations du rapport HO^-/Sb ajouté à pH 7 et du pAg de la solution en fonction de la quantité d'argent introduit dans le mélange $[KSb(OH)_6 + 0,89\ H_3PO_4]$ ne renfermant que des hauts polymères (Fig.63).

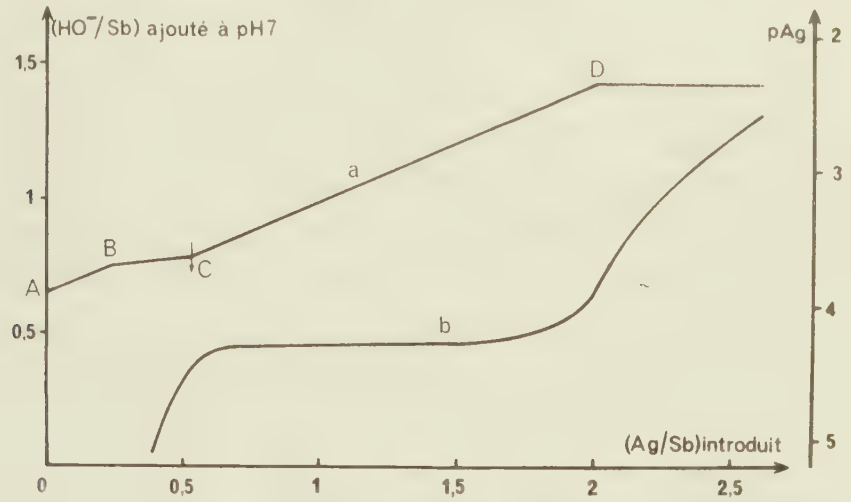
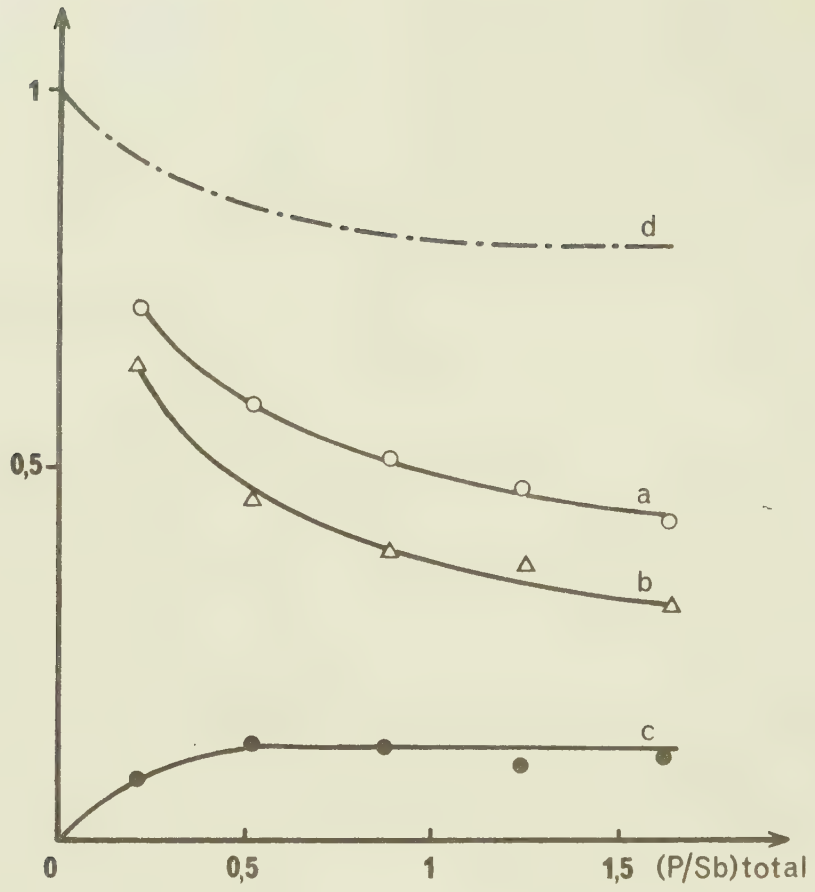


Fig.63 - Titrage par l'argent à pH 7 du mélange $(KSb(OH)_6 + 0,89\ H_3PO_4)$ (a). (b): pAg de la solution.

Le début du titrage des composés est constitué d'un segment AB de pente 0,45 , pendant lequel la fixation de l'argent est totale et l'échangeur demeure soluble. La pénétration d'un ion Ag^+ dans le phosphatoantimonate s'accompagne, durant ce segment, del'élimination de 0,45 protons et donc simultanément de 0,55 ion K^+.

Après le segment de pente 0,45, l'argent se fixe toujours totalement en éliminant une quantité équivalente d'ions K^+ sans cesser d'être soluble (palier BC). La précipitation de l'échangeur n'intervient qu'à l'extrémité du palier, lorsque le phosphate non combiné commence également à s'insolubiliser.

Le potassium combiné dans les composés phosphatoantimoniques ($0,65K^+/Sb$) est donc susceptible de s'échanger partiellement avec l'argent, simultanément à une fraction des protons combinés. La quantité d'argent fixée diminue avec la teneur en phosphate des composés, et le bilan de l'échange est représenté sur la figure 64. (Les variations concernent la totalité des mélanges. Les caractéristiques des hauts polymères sont obtenues au delà du rapport $(P/Sb)total = 0,89$ où ils existent seuls.) Le potassium qui favorise la formation de polymères très fortement condensés, ne doit cependant pas diminuer leur capacité d'échange par rapport à celle des composés formés en présence de TMA. Il est vraisemblable qu'l'échange K^+-Ag^+ se poursuit après le point C, mais très lentement et en présence d'un fort excès d'argent.



(a) : Ag/Sb fixé

(b) : K/Sb déplacé

(c) : H/Sb échangé

(d) : Ag/Sb fixé au point C dans les hauts polymères des mélanges $(HSbO_3)_\alpha$, H_3PO_4.

Fig. 64 - Mélanges $\left[KSb(OH)_6 + H_3PO_4\right]$. Bilan d'échange au point C du titrage par l'argent.

Par ailleurs, la quantité de phosphate dosée par l'argent le long du segment CD permet de retrouver la proportion (P/Sb) combinée déterminée selon une autre technique. Il ne se produit alors aucune dégradation dans les conditions de l'échange.

IV - Conclusion.

La présence de potassium au cours de l'évolution de solutions phosphato-antimoniques se traduit par la formation de composés beaucoup plus condensés et en quantité plus importante que dans les mélanges correspondants évolués en présence de TMA ou du seul proton. Ceci provient d'une fixation de potassium dans la structure phosphatoantimonique qui apparaît dès lors, par diffraction des rayons X, plus ordonnée.

Les composés, particulièrement inertes chimiquement, conservent cependant leurs propriétés d'échange: l'argent déplace en milieu neutre une partie des ions K^+ fixés dans l'édifice polymérisé en même temps que des protons combinés.

Conclusion

Ce travail à permis de préciser les paramètres qui régissent la formation des composés phosphatoantimoniques, l'étude de leurs propriétés et en particulier le phénomène d'échange d'ions dans les hauts polymères solubles.

Nous avons tout d'abord montré comment l'acide antimonique est stabilisé en solution par l'acide phosphorique sous forme de deux familles de composés très différemment condensés. La structure des hauts polymères dérive de celle de l'acide antimonique cristallisé par substitution d'octraèdres antimoniés par des tétraèdres phosphoriques. La substitution, bloquant les sites de polymérisation désorganise et disloque progressivement le réseau d'origine, donnant lieu à la formation de composés faiblement condensés qui conservent la même teneur en phosphate que les hauts polymères. (Ils renferment au maximum un groupe phosphate combiné pour deux atomes d'antimoine.) Bien que les hauts polymères soient toujours assez polydispersés, les masses molaires moyennes des deux familles d'espèces demeurent sensiblement constantes lorsqu'elles contiennent un taux suffisant de phosphate ($(\bar{M}_w)_{app} = 3.10^5$ et $1{,}5.10^3$). La quantité des composés les plus condensés diminue alors rapidement quand leur teneur en phosphate combiné augmente. La très grande stabilité chimique de ces derniers en milieu acide ou basique est par ailleurs remarquable.

Notre étude des composés phosphatoantimoniques s'est trouvée élargie à un vaste domaine d'acidité par l'analyse de l'acidification progressive d'hexahydroxoantimonate de tétraméthylammonium en présence de phosphate. En milieu neutre, il se forme un complexe de chélation non condensé dont nous avons précisé la structure. En milieu plus acide, la forme des courbes de titrage potentiométrique a été justifiée par la distinction et l'analyse des influences antagonistes de l'acidité et du phosphate sur la formation des hauts polymères. Celle-ci procède par copolycondensation d'un complexe phosphatoantimonique rapidement formé. On retrouve alors , vers pH 1,5, un système analogue à celui constitué par les acides antimonique et phosphorique.

Nous avons par ailleurs remarqué l'influence considérable des ions potassium sur l'augmentation très importante de la condensation et de l'inertie chimique des composés phosphatoantimoniques.

Un autre objectif de notre travail consistait à étudier les propriétés d'échange d'ions en solution dans les hauts polymères phosphatoantimoniques.

La réaction conduite avec l'argent en milieu neutre montre qu'un échange très quantitatif avec des protons non titrables localisés au sein du polymère s'effectue en premier lieu. L'argent , fixé ensuite sur des sites superficiels ionisés, comme cela se produit dans les composés faiblement condensés, entraîne l'insolubilisation de toutes les espèces phosphatoantimoniques.

La capacité d'échange des polymères diminue avec le nombre de groupes phosphate combinés. Nous avons vu que chaque groupe phosphate interne, tricoordiné, annihile deux protons échangeables de la structure pyrochlore d'origine. De plus, la présence de phosphate provoque le rétrécissement et la désorganisation de la structure polymérisée. L'étude de la formation du polymère, soit de manière cinétique, soit à l'équilibre en fonction de l'acidité de la solution (à teneur en phosphate constante) a par ailleurs permis de montrer que les propriétés d'échange se manifestent dès la présence en solution de composés hautement condensés.

L'intérêt de l'étude des propriétés d'échange d'ions des macrostructures phosphatoantimoniques réside ainsi dans les indications relatives à leur constitution que nous avons recueillies. De plus, ces composés solubles qui possèdent un comportement d'échangeur analogue à celui de macrostructures antimoniées cristallisées, sont susceptibles de trouver un certain nombre d'applications ou d'utilisations pratiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J.LEMERLE, Thèse, Paris 1971.

(2) J.LEMERLE et J.LEFEBVRE, Résultats non publiés.

(3) P.SPIEGELBERG, Ark.Kemi Min.Geol.,1940,14A,n°5.

(4) J.M.COLIN, Thèse, Paris 1971.

(5) J.LEFEBVRE et J.LEMERLE, C.R.Acad.Sci.,1968,267,604.

(6) U.DELHINGER, Z.anorg.allg.Chem.,1927,165,41; Z.Krist.,1928, 66; Z.phys.Chem.,1926,B6,127.

(7) J.LEFEBVRE, Résultats non publiés.

(8) J.LEFEBVRE, C.R.Acad.Sci., 1965,260,5575.

(9) J.LEFEBVRE et F.GAYMARD, C.R.Acad.Sci.,1965,260,6911.

(10) L.H.BAESTLE et D.HUYS, J.Inorg.Nucl.Chem.,1968,30,639.
M.ABE et T.ITO, Nippon Kagaku Zasshi, 1965,86,1259; 1966, 87,1174; Bull.chem.Soc.Jap.,1967,40,1013.

(11) R.M.BARRER, Tercera reunion intern. sobre reactvidad de los solidos, Madrid 1956.

(12) R.M.BARRER et D.C.SAMMON, J.chem.Soc.,1955,2838.

(13) F.HELFFERICH, Ion Exchange, Mc Graw Hill, New York 1962.

(14) R.M.BARRER, Colloque intern. sur les réactions à l'état solide, C.N.R.S. Paris 1948.

(15) R.M.BARRER et J.S.RAITT, J.chem.Soc.,1954,4641.

(16) G.E.BOYD,A.W.ADAMSON et L.S.MYERS,J.amer.chem.Soc.,1947,69,2836.

(17) D.REICHENBERG, J.amer.chem.Soc.,1953,75,589.

(18) F.HELFFERICH et M.S.PLESSET, J.chem.Phys.,1958,28,418.

(19) J.LEMERLE, Rev.Chim.Miné.,1972,9,863.

(20) G.W.C.MILNER, The Principles and Applications of Polarography, Longmans, 1962, p.651.

(21) T.SVEDBERG et K.O.PEDERSEN, The Ultracentrifugation, Johnson reprint C°, New York, 1960.

(22) W.J.ARCHIBALD, J.Phys. Colloid Chem., 1947,51,1204.

(23) R. TRAUTMAN, J.phys.Chem., 1956,60,1211.

(24) H.G.ELIAS, Méthodes de 1'ultracentrifugation analytique, Beckman, Genève, 1961.

(25) S.R.ERLANDER et J.F.FOSTER, J.Polymer Sci., 1959,37,103.

(26) J. LEMERLE et J.LEFEBVRE, C.R.Acad.Sci., 1971,273,1389.

(27) J. LEMERLE, Rev.Chim.Miné., 1973,10,529.

(28) K.E.VAN HOLDE, J.phys.Chem., 1960,64,1582.

(29) B.H.ZIMM, J.phys.Chem., 1948,16,1093.

(30) K.A.STACEY, Light Scattering in Physical Chemistry, Butterworths Londres, 1956.

(31) J.LEMERLE et J.LEFEBVRE,J.Chim.phys., 1973,3,402.

(32) J.LEFEBVRE et J.LEMERLE, C.R.Acad.Sci., 1969,268,1125.

(33) J.BJERRUM, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, P.Haase and Son, Copenhague, 1941.

(34) J.LEFEBVRE, J.Chim.phys., 1957,54,533.

(35) D.E.C.CORBRIDGE et E.J.LOWE, J.Chem.Soc., 1954,493.

(36) A.C.CHAPMAN et L.E.THIRLWELL, Spectrochim.Acta, 1964,20,937.

(37) R.FRANCK, Thèse, Paris 1972.

(38) H.MARIA et J.LEFEBVRE, Résultats non publiés.